



Mise au point de procédés électrolytiques de dépôt de cuivre pour la métallisation de vias traversants (TSVs)

Julien Cuzzocrea

► To cite this version:

Julien Cuzzocrea. Mise au point de procédés électrolytiques de dépôt de cuivre pour la métallisation de vias traversants (TSVs). Autre. Université Grenoble Alpes, 2012. Français. <NNT : 2012GRENI070>. <tel-00825390>

HAL Id: tel-00825390

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00825390>

Submitted on 19 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien Cuzzocrea

Thèse dirigée par **Eric Chaînet** et
coencadrée par Paul-Henri Haumesser et Laurent-Luc Chapelon

préparée au sein du **Laboratoire** :
*Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et
des Interfaces (LEPMI) et au Laboratoire d'Electronique et de
Technologie de l'Information (LETI)*
dans l'**École Doctorale** : *Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Énergétique, Procédés, Production*

Mise au point de procédés électrolytiques de dépôt de cuivre pour la métallisation des vias traversants (TSVs)

Thèse soutenue publiquement le **16 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Jacques Fouletier

Professeur, Université Joseph Fourier, Président

M. Guy Stremsdoerfer

Professeur, CNRS, Rapporteur

M. Daniel Lincot

Directeur d'unité, IRDEP, Rapporteur

Mme Laurence Ricq

Maître de conférences, Université de Franche-Comté, Membre

M. Eric Chaînet

Chargé de recherche, CNRS, Membre

M. Paul-Henri Haumesser

Ingénieur-chercheur, CEA, Membre

M. Laurent-Luc Chapelon

Ingénieur, STMicroelectronics, Invité



Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE qui découle d'une collaboration entre le service dépôt (SDEP) du CEA-LETI, le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces) et la société STMicroelectronics.

Je tiens à remercier Jean Michaelos et Pascal Ancey de STMicroelectronics à Crolles, Olivier Desmolliens et Thierry Billon du CEA-LETI à Grenoble et Eric Chaînet du LEPMI à St Martin d'Hères, de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives.

Je remercie Jacques Fouletier d'avoir présidé mon jury de thèse, merci également à Guy Strem-sdoerfer et à Daniel Lincot d'avoir été rapporteurs de ce travail et à Laurence Ricq d'avoir participé à ce jury.

Je remercie les trois personnes qui m'ont encadré : Laurent-Luc Chapelon pour le support et l'écoute qu'il a pu m'apporter durant ces trois années avec pour objectif principal de donner un rayonnement industriel à ces travaux, Eric Chaînet pour les corrections du manuscrit et Paul-Henri Haumesser pour sa présence au quotidien. Je tiens à remercier plus particulièrement Paul-Henri qui représente l'un des grands artisans de la réussite de cette thèse, ta disponibilité, ta patience et ton écoute ont été d'une grande aide pour moi. Tu as su m'inculquer une rigueur dans le travail mais je pense malgré tout ne jamais atteindre ton niveau dans ce domaine. Je te remercie pour les bons moments passés ensemble en conférence qui m'ont permis de mieux faire ta connaissance.

Je remercie les personnes en charge des caractérisations pour leurs collaborations, je pense notamment à Maryline, David et Céline pour les longues heures passées à faire pour moi AFM et FIB, qui m'ont permis d'améliorer la qualité des analyses. Je remercie également Marc Veillerot et Marc Juhel pour la réalisation des analyses SIMS. Je tiens également à remercier les personnes du laboratoire 3D du CEA-LETI pour leur support et les tests électriques menés sur les structures.

J'exprime également mes remerciements auprès des personnes de l'équipe SEMITool/AMAT pour leur support technique. Je remercie Jean-Baptiste De La Bretoigne et, par la suite, Xavier Avale pour m'avoir transmis leurs connaissances de l'équipement industriel et pour leur soutien pour le développement des procédés.

Enfin, je remercie tous mes collègues du L2MA-SDEP pour la bonne ambiance dans laquelle cette thèse a été réalisée durant ces 3 années. Cette thèse m'a permis de rencontrer un grand nombre de thésards qui sont pour la plupart devenus des amis, tout cela grâce à un bureau ou plutôt une cafétéria : le bureau 346 ! Merci donc à Nathalie, Emeline Saracco, Loïc, Seb, Sylvia et Geoffrey, Amélie et Mathieu, Emeline Souchier et Sander, Cécile, Olivier, Florent, Edrisse, Claire, Richard, Cédric, Loubs et Céline, Audrey et Eric, plusieurs pages seraient nécessaires pour chacun vous remercier.

Et je citerai également les amis que j'ai pu croiser en dehors du milieu professionnel : Francesco,

Petr, Quentin, Viviane, Timothé, David, Camille, Charlotte... et enfin Thibaud qui est toujours présent pour refaire le monde en buvant des verres !

Mes derniers remerciements vont à ma famille et en particulier à mes parents, ma grand-mère, ma sœur, mes oncles et tantes, mes cousins, merci à tous d'avoir été présents et merci pour le soutien que vous m'apportez.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction générale	1
I Évolution des interconnexions en microélectronique : vers l'intégration 3D	5
I.1 Introduction	7
I.2 Historique de la microélectronique	7
I.3 Intégration 2D : vers la miniaturisation des composants	8
I.3.1 La loi de Moore	8
I.3.2 Propagation du signal dans les interconnexions	10
I.4 Intégration 3D	13
I.4.1 L'intégration 3D au niveau des transistors	13
I.4.2 L'intégration 3D par empilement de puces	14
I.4.3 Métallisation des TSVs	18
I.5 La métallisation des TSVs par dépôt électrolytique de cuivre	23
I.5.1 Les électrolytes et le remplissage superconforme	23
I.5.2 Mécanisme de remplissage superconforme dans les vias damascènes	27
I.5.3 Mécanisme de remplissage superconforme dans les TSV	28
I.6 Application au dépôt de cuivre pour la microélectronique : cahier des charges	30

II	Techniques expérimentales pour la métallisation des TSVs par dépôt électrolytique de cuivre	33
II.1	Introduction	35
II.1.1	Principes électrochimiques	35
II.2	Dispositifs et protocoles expérimentaux	49
II.2.1	Cellule électrochimique	49
II.2.2	Méthodes électrochimiques d'analyse	51
II.3	Dispositifs et protocoles expérimentaux à l'échelle industrielle	53
II.3.1	Équipement industriel de dépôt électrolytique de cuivre	53
II.3.2	Dépôt de la barrière métallique et de la couche d'accroche	57
II.4	Description et préparation des échantillons	58
II.4.1	Description	58
II.4.2	Préparation	60
II.5	Présentation des électrolytes	60
II.5.1	Electrolyte de désoxydation d'une surface métallique	61
II.5.2	Electrolyte de dépôt d'une couche d'accroche en cuivre	61
II.5.3	Electrolyte de remplissage des TSV	62
II.6	Conclusions	63
III	Étude du procédé de remplissage	65
III.1	Introduction	67
III.2	Remplissage de TSVs de haute densité	67
III.2.1	Description du procédé	67
III.2.2	Optimisation du procédé de remplissage	69
III.2.3	Application à des TSVs de facteur de forme 10	71
III.3	Remplissage de TSVs middle	73
III.3.1	Adaptation du procédé	73
III.3.2	Modélisation du transport dans les TSVs	73
III.3.3	Procédé utilisant un électrolyte de nouvelle génération	79

III.4 Étude du mécanisme d'action des additifs	82
III.4.1 Utilisation des méthodes électrochimiques d'analyses	82
III.4.2 Electrolytes sans additif	83
III.4.3 Effet de l'accélérateur	88
III.4.4 Mécanisme d'action de l'inhibiteur	90
III.4.5 Action combinée de l'inhibiteur et de l'accélérateur	97
III.4.6 Composition et microstructure du cuivre dans les motifs (électrolyte Gen3 à 3 additifs)	101
III.5 Conclusion	106
IV Etude de l'électrolyte de dépôt d'une couche d'accroche	109
IV.1 Introduction	111
IV.2 Application du procédé SLE à la métallisation des TSVs	112
IV.2.1 Electrolyte de dépôt	112
IV.2.2 Premiers résultats	112
IV.2.3 Étude de la nucléation	114
IV.3 Mise au point d'un traitement de surface	115
IV.3.1 Impact du traitement de surface sur le cuivre	117
IV.3.2 Impact du traitement de surface sur les barrières TiN et TaN/Ta	120
IV.4 Intégration du procédé SLE avec traitement de surface	130
IV.4.1 Procédé SLE dans les TSVs	130
IV.4.2 Impact de la densité de courant sur le procédé	131
IV.4.3 Intégration du SLE dans la séquence de métallisation	132
IV.4.4 Performances électriques	134
IV.5 Évaluation du procédé de dépôt Direct on Barrier	138
IV.6 Conclusions	140
Conclusions	141
Bibliographie	150

Annexes	151
Annexe A Exploitation du plan d'expérience caractérisant l'effet des conditions de dépôt sur la taille de la cavité dans les TSVs (Gen1).	151
Annexe B Utilisation d'une couche inhibitrice pour le remplissage de TSV	159
Annexe C Méthodes d'analyse des matériaux	163
C.1 Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy)	163
C.2 Diffraction des rayons X	164
C.3 Faisceau d'ions focalisé et microscopie ionique	165
C.4 Mesure de résistance surfacique	166
C.5 Profilométrie	168

Introduction générale

Les composants électroniques réalisés à base de silicium sont devenus aujourd'hui incontournables. En effet, en l'espace de quelques décennies, les domaines d'applications de la microélectronique se sont grandement diversifiés contribuant à une modification du mode de vie des hommes. Des objets tels que les smartphones, ordinateurs, automobiles sont aujourd'hui quasi indispensables à chacun et ont tous un point commun : des composants microélectroniques. Cette grande diversification du champ d'application a été rendue possible par les efforts menés en recherche et développement pour la miniaturisation des composants permettant ainsi d'accroître la performance tout en diminuant le coût des dispositifs.

Jusqu'au début des années 1990, la miniaturisation des transistors (éléments de base de la microélectronique) a permis l'accroissement des performances des circuits intégrés. Par la suite, des effets parasites jusqu'alors négligeables ont été observés du fait des faibles dimensions des composants. L'introduction de matériaux métalliques pour la partie conductrice de la grille et de matériaux à forte permittivité pour le diélectrique de la grille, en remplacement du couple silicium/oxyde de silicium jusqu'alors utilisé, est devenue nécessaire et constitue la plus grande évolution dans les technologies de la microélectronique. Cependant, la partie active des circuits intégrés n'est pas seule responsable. En effet, la miniaturisation a également eu pour conséquence l'augmentation du temps de propagation du signal dans les interconnexions. Là encore, de nouveaux matériaux ont été introduits. En particulier, le cuivre a remplacé l'aluminium au début des années 2000, pour ses meilleures performances de conductivité électroniques et de résistance à l'électromigration. L'autre évolution concomitante a été l'utilisation de matériaux isolants à plus faible permittivité que l'oxyde de silicium traditionnellement employé. Pour cela, l'oxyde de silicium a été dopé pour diminuer sa permittivité, puis de la porosité dans le matériau a été introduite. Actuellement, des matériaux SiOCH poreux sont intégrés dans les dispositifs.

Ces diverses solutions ont permis de repousser l'apparition d'effets parasites, mais aujourd'hui de nouvelles difficultés apparaissent pour la réalisation d'éléments de plus en plus petits. Ce carre-

four technologique est l'occasion pour les industriels de proposer une nouvelle approche appelée intégration 3D. Cette approche consiste à empiler les circuits intégrés les uns au-dessus des autres. Leur connexion doit être réalisée grâce à des interconnexions de taille micrométrique, à fort ratio d'aspect appelées vias traversants (Through Silicon Vias, ou TSVs). Cette approche "3D" permet en effet de réduire la longueur des interconnexions et de limiter les pertes et délais de propagation du signal électrique. L'intégration tridimensionnelle fait partie de ces concepts prometteurs et technologiquement réalisables à court terme puisqu'elle ne nécessite qu'une adaptation des procédés déjà existants.

Ce travail de recherche s'intéresse à la métallisation des TSVs pour la réalisation de dispositifs en 3D. Cette métallisation consiste tout d'abord à déposer une barrière métallique contre la diffusion du cuivre directement sur le diélectrique. Ensuite, le dépôt de cuivre est réalisé en deux étapes. Une première couche dite couche d'accroche est réalisée, elle permet d'initier l'étape suivante de remplissage électrolytique des structures. Le dépôt de la couche d'accroche est généralement réalisé par pulvérisation cathodique. La continuité de cette couche d'accroche conditionne le bon remplissage des interconnexions avec du cuivre dans l'étape électrolytique qui succède.

Le présent travail a pour première objectif la réalisation d'une couche d'accroche continue au sein des TSVs à fort facteur de forme. En effet, la pulvérisation cathodique engendre un dépôt directionnel qui ne permet pas couvrir efficacement les parois des TSVs et engendre les défauts lors de l'étape de remplissage.

Le second volet étudié dans ces travaux est le remplissage de ces vias profonds qui sont des objets d'une dimension peu courante dans le monde de la microélectronique. L'objet à atteindre est la réalisation d'un remplissage sans défaut des structures, tout en conservant une durée de procédé qui correspond aux exigences de l'industrie du semiconducteur.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit les différents concepts liés à l'intégration classique de la microélectronique et à l'intégration 3D. Les problématiques de la réalisation des TSVs sont détaillées et les solutions potentielles sont décrites permettant de détailler les objectifs de cette thèse.

Le deuxième chapitre présente les principes électrochimiques appliqués au dépôt électrolytique de cuivre. L'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ces travaux et les développements menés pour la métallisation des TSVs y sont décrits.

Le troisième chapitre aborde la thématique du remplissage des TSVs. Les performances de remplissage avec divers électrolytes sont évaluées. Une étude électrochimique des électrolytes est menée afin de mettre en évidence les mécanismes d'action des additifs responsables du mécanisme de dépôt superconforme.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente une solution alternative au dépôt de la couche d'accroche mêlant dépôt physique et électrochimique. L'impact néfaste de l'oxydation de la barrière sous jacente sera contrecarré grâce à l'introduction d'un procédé de traitement de surface. Puis la faisabilité d'un dépôt innovant directement sur la barrière sera démontrée.

Évolution des interconnexions en microélectronique : vers l'intégration 3D

I.1	Introduction	7
I.2	Historique de la microélectronique	7
I.3	Intégration 2D : vers la miniaturisation des composants	8
I.3.1	La loi de Moore	8
I.3.2	Propagation du signal dans les interconnexions	10
I.4	Intégration 3D	13
I.4.1	L'intégration 3D au niveau des transistors	13
I.4.2	L'intégration 3D par empilement de puces	14
I.4.3	Métallisation des TSVs	18
I.5	La métallisation des TSVs par dépôt électrolytique de cuivre	23
I.5.1	Les électrolytes et le remplissage superconforme	23
I.5.2	Mécanisme de remplissage superconforme dans les vias damascènes	27
I.5.3	Mécanisme de remplissage superconforme dans les TSV	28
I.6	Application au dépôt de cuivre pour la microélectronique : cahier des charges	30

I.1 Introduction

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse s'intéressent à une brique technologique primordiale pour la fabrication des futurs dispositifs en microélectronique, la métallisation. De façon à bien comprendre les tenants et les aboutissants de cette étude, les premiers paragraphes sont consacrés à la microélectronique et aux interconnexions et plus particulièrement aux limitations des architectures actuelles dites 2D. L'un des thèmes de recherche les plus prometteurs étant l'intégration 3D, la suite du chapitre lui sera destinée. Le dépôt du cuivre dans des trous profonds appelés TSV : Through Silicon Via, est un élément déterminant dans la réussite de cette technologie. La métallisation de ces structures comprend les étapes suivantes : le dépôt de la couche d'accroche et le remplissage des vias. L'intérêt et le rôle de ces deux étapes seront expliqués au cours de ce chapitre.

I.2 Historique de la microélectronique

Aujourd'hui, la microélectronique est basée presque exclusivement sur un seul matériau : le silicium. La première raison est le comportement semi-conducteur du silicium monocristallin qui lui permet d'être soit conducteur, soit semiconducteur voire isolant. Ce comportement permet la réalisation de composants basés sur la structure MOS (Métal, Oxyde, Semi-conducteur) qui peuvent être comparés à des interrupteurs. Ces composants, appelés transistors, ont été découverts par W. Shockley, W.H. Brattain et J. Bardeen (prix Nobel de Physique en 1956). [1, 2] La figure I.1 est un schéma d'une coupe de transistor avec ses trois bornes : la grille, le drain et la source. Une quatrième connexion permet éventuellement de polariser la source par rapport au substrat.

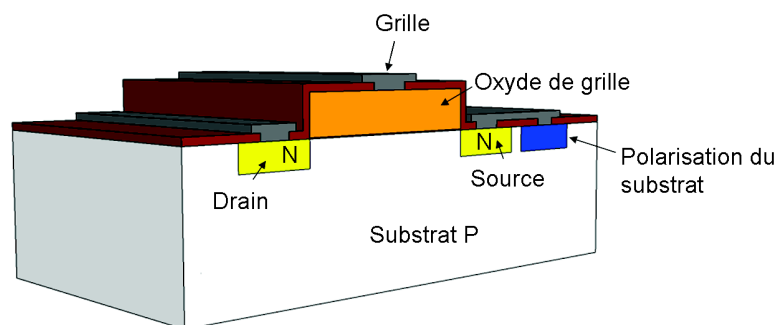


Figure I.1: Schéma d'un transistor MOSFET à canal N (NMOS).

L'application d'une tension entre la grille et la source permet de créer un canal de conduction entre la source et le drain pour le passage des électrons (dans le cas de la figure I.1, un canal N est créé). Les transistors, qui peuvent adopter deux états différents (bloquant ou passant ; 0 ou 1), sont les

briques de base des circuits logiques.

L'autre raison de l'omniprésence du silicium dans le monde de la microélectronique est liée à son oxyde : SiO_2 . [3] En effet, l'oxyde de silicium est un excellent isolant qui permet de séparer les parties actives des transistors. De plus, son interface avec le silicium est d'assez bonne qualité, n'engendrant pas de charges d'interface qui pourraient perturber l'effet transistor. Pour l'intégration de ces transistors dans des composants, il est nécessaire d'avoir un contact électrique permettant d'apporter la tension jusqu'à ce transistor. Ce rôle est joué par des plots métalliques généralement réalisés en tungstène. L'ensemble transistor-contact constitue la partie active des circuits intégrés appelée front-end-of-the-line. De façon à réaliser des fonctions logiques et par la suite des calculs complexes, il est nécessaire de connecter électriquement les différents transistors présents sur une puce. Le réseau de lignes métalliques conductrices chargé de transférer les signaux électriques d'un transistor à un autre se nomme interconnexions ou encore back-end-of-the-line. Pour les circuits simples, un seul niveau de lignes métalliques séparées par un diélectrique est requis mais, pour des circuits plus complexes, plusieurs niveaux de lignes métalliques sont nécessaires. Les connexions métalliques verticales entre les lignes de deux niveaux successifs sont appelées vias. Les interconnexions sont constituées de lignes de taille nanométrique (pour les premiers niveaux situés à proximité des transistors) et aboutissent à des contacts de taille micrométrique entre le circuit intégré et l'extérieur.

I.3 Intégration 2D : vers la miniaturisation des composants

I.3.1 La loi de Moore

La course à la performance pour les circuits intégrés passe par une diminution régulière de la taille des transistors sur une puce, c'est-à-dire par l'augmentation de la densité de transistors sur une puce de taille définie. Les prévisions, faites par Gordon Moore (co-fondateur d'Intel en 1970), d'un doublement des performances d'intégration tous les ans (réduction de la taille de grille des transistors, réduction de la consommation d'énergie et augmentation du nombre de transistors par puce), se sont révélées exactes jusqu'en 1975. En effet, en 1975, Moore réévalua sa prédiction en posant que le nombre de transistors sur une puce de silicium double tous les deux ans, prédiction qui s'est révélée exacte d'après la figure I.2. Aujourd'hui encore, les industriels poursuivent cet objectif qui est appelé plus communément "Loi de Moore" .[4]

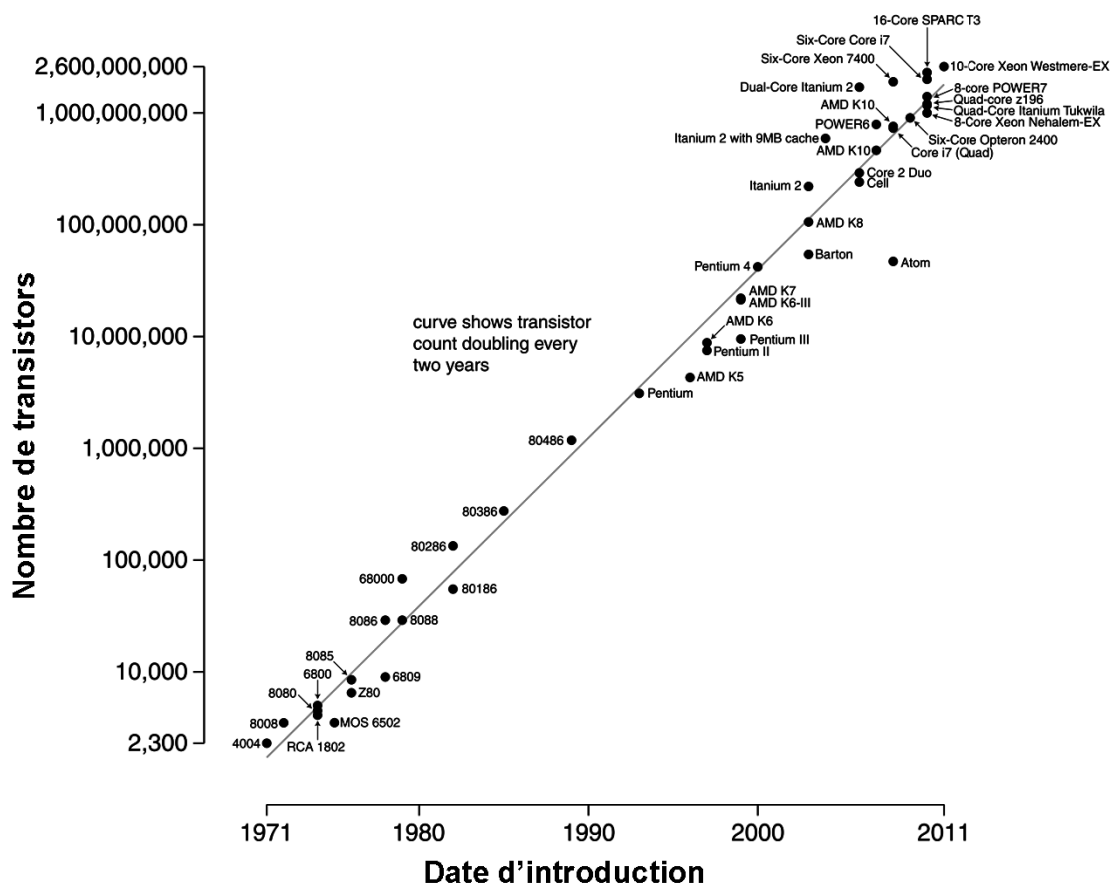


Figure I.2: Courbe représentant le nombre de transistors par processeur en fonction de leur année de production .[5]

L'International Technology Roadmap for Semiconductor (ITRS) est chargée de prévoir la taille des composants et les spécifications des technologies à venir (intégration de nouveaux matériaux par exemple). Comme le montre le tableau ci-dessous, les dimensions des interconnexions étaient de l'ordre de 10 μm dans les années 1970, alors qu'elles ont atteint aujourd'hui 45 nm (en production chez STMicroelectronics) et même 32 nm.[6]

Année de production	2005	2007	2010	2013	2016	2020	2024
Noeud technologique (nm)	90	65	45	32	22	14	9
Longueur de grille (nm)	45	35	25	20	15	10	7
Pitch @ metal 1 (nm)	180	102	90	61	43	27	17
Nombre de niveaux métalliques	11	11	12	13	13	14	15
Longueur des interconnexions @ metal 1 (m/cm ²)	1019	1439	2222	3737	5285	8390	13318

Table I.1: Description des dimensions critiques des interconnexions en fonction du noeud technologique pour les mémoires DRAM, d'après l'ITRS.[6]

La loi de Moore est une extrapolation empirique par rapport à la tendance du marché du semiconducteur, mais la réduction de taille des transistors finira dans le futur par se heurter aux limites physiques. En effet, à partir de 2020 et le noeud technologique de 14 nm, la longueur de la grille contrôlant le transistor devient tellement petite que des effets quantiques interviendront entre la source et le drain.[7]

I.3.2 Propagation du signal dans les interconnexions

Aux problèmes liés à la réalisation de ces objets nanométriques vient s'ajouter un autre facteur limitant. En effet, les lignes métalliques qui permettent de relier les transistors deviennent elles aussi plus étroites et plus proches les unes des autres. Le nombre toujours plus important de transistors rend plus complexe le réseau d'interconnexions dont le nombre de niveaux augmente sans cesse. Ceci s'accompagne d'une augmentation de la longueur des lignes d'interconnexion. Le rapprochement et l'allongement des lignes métalliques ne sont pas sans conséquence sur la propagation des signaux électriques. Le temps de propagation d'un signal dans un circuit intégré dépend principalement de deux composantes : la première est liée au temps de commutation des transistors et la seconde au temps de propagation à travers les lignes d'interconnexions. Si l'augmentation de la densité d'intégration minimise la première contribution, il n'en est rien pour la seconde.

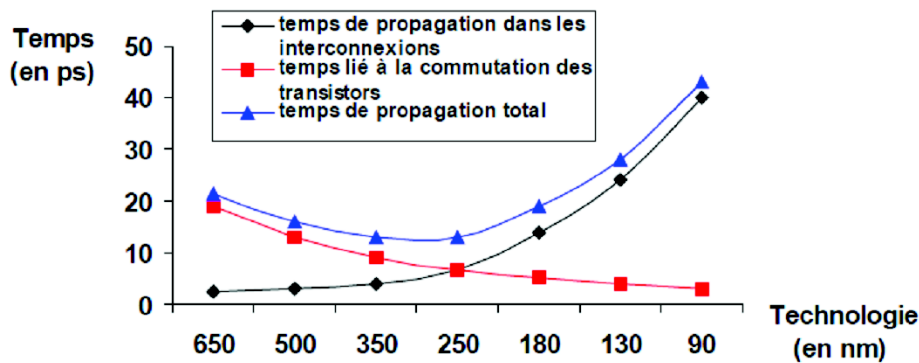


Figure I.3: Evolution du temps de propagation d'un signal dans un circuit intégré en fonction de la technologie (ou taille de grille).[8]

D'après la figure I.3, nous remarquons qu'au-delà de la génération 0.25 μm , le délai dû à la propagation du signal dans les interconnexions devient limitant. Il est possible de schématiser un niveau d'interconnexion par un modèle complet RLCG (voir figure I.4). R et L sont respectivement la résistance et l'inductance par unité de longueur de la ligne métallique. C et G sont respectivement la capacité et la conductance par unité de longueur du diélectrique séparant les lignes métalliques.

Il a été montré par simulation que pour les technologies actuelles un niveau d'interconnexions peut être modélisé simplement par un circuit RC, dont la constante de temps est $\tau=RC$.

Pour limiter l'impact des interconnexions sur les performances des circuits intégrés, il est donc nécessaire de diminuer la valeur de τ . D'après la modélisation d'une ligne d'interconnexion, deux paramètres peuvent être modifiés : la résistivité du métal composant les lignes et la constante diélectrique K de l'isolant chargé de séparer les lignes.

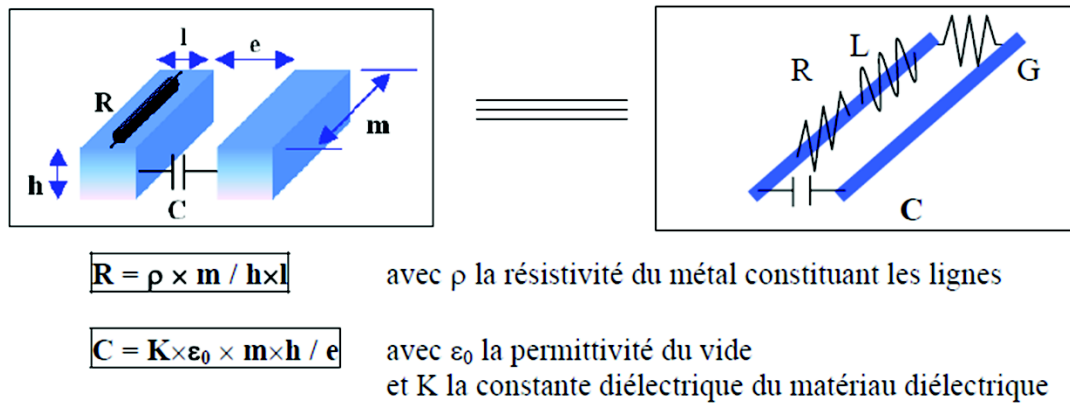


Figure I.4: Interconnexion décrite à l'aide d'un modèle complet RLCG.[9]

I.3.2.1 Réduction de la constante diélectrique des isolants

La diminution de la constante diélectrique passe par l'utilisation de nouveaux matériaux pour remplacer la silice (SiO_2). Ces matériaux nommés low-K sont basés sur un oxyde classique dans lequel sont introduites des liaisons composées d'éléments faiblement polarisables. Par exemple, les liaisons telles que Si-F ou Si-C sont moins polaires que la liaison Si-O. L'autre solution pour diminuer la constante diélectrique est d'abaisser la densité de la silice par l'introduction de porosité.[9]

I.3.2.2 L'introduction du cuivre

Le second paramètre que l'on peut modifier pour améliorer les performances des interconnexions est la résistivité du métal composant les lignes. L'aluminium, qui a une résistivité de $2,66 \mu\Omega.cm$ [10] est le métal historiquement utilisé pour la réalisation des lignes d'interconnexion. A partir de la technologie $0,18 \mu m$, la plupart des industriels (dont STMicroelectronics) ont décidé de le remplacer par le cuivre (résistivité $\rho_{Cu}=1,67 \mu\Omega.cm$). [10] Cependant, le cuivre présente aussi des limites pour les intégrations futures telles que le $22 nm$. [11] En effet, au fur et à mesure que la taille des lignes diminue, les densités de courant augmentent entraînant alors des problèmes d'électromigration. [11]

Ce phénomène, qui correspond à un transport d'ions métalliques lors du passage de courant, peut créer des trous ou des excroissances dans les métaux et ainsi réduire la durée de vie des dispositifs.

Par ailleurs, le cuivre diffuse rapidement dans les diélectriques de type SiO_2 et a-SiOC:H utilisés en tant que diélectriques intermétalliques. Il faut donc l'encapsuler par des matériaux faisant office de barrières à sa diffusion, sans que ces derniers ne dégradent trop les propriétés électriques. Le cuivre diffuse également facilement dans le silicium et peut endommager les transistors. Pour cette raison, les contacts entre les transistors et le premier niveau de métal sont réalisés en tungstène (de résistivité $\rho_W = 5.65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) car il ne perturbe pas les dispositifs. Enfin, le handicap le plus important découle de l'absence de procédé industrialisable pour la gravure du cuivre. L'architecture qui était utilisée conventionnellement, dans laquelle l'aluminium était déposé puis gravé et les espaces libres remplis par le diélectrique, n'est plus utilisable. L'arrivée du cuivre dans les interconnexions a nécessité l'utilisation d'une nouvelle architecture dite "damascène" dans laquelle le diélectrique (déposé en premier) est gravé et le cuivre vient ensuite remplir les espaces ouverts par la gravure.

I.3.2.3 Les limitations liées à la miniaturisation

Depuis la création de l'industrie de la microélectronique, le maître mot a toujours été de diminuer la taille des composants de façon à en réaliser le plus possible sur une même surface de silicium. A l'horizon 2020 et selon les prévisions de l'ITRS [6], le noeud technologique 14 nm devrait être atteint. Or, en regardant de plus près les données de cet organisme, il apparaît qu'à ce jour plusieurs étapes de fabrication d'une telle puce n'ont pas de procédé industrialisable. Plusieurs exemples peuvent être cités tels que la photolithographie, le dépôt d'un diélectrique intermétal d'une constante diélectrique de 2,3 [6], le dépôt d'une barrière à la diffusion du cuivre efficace d'une épaisseur d'environ 1 nm [6], etc...

De ce fait, l'industrie de la microélectronique est à la croisée des chemins, comme l'indique la figure I.5. En effet, à la frontière entre la dynamique de recherche sur les technologies émergentes (non digitales) désignées par l'appellation "More than Moore" et la poursuite de la miniaturisation extrême "More Moore" se trouve l'intégration tridimensionnelle (intégration 3D).

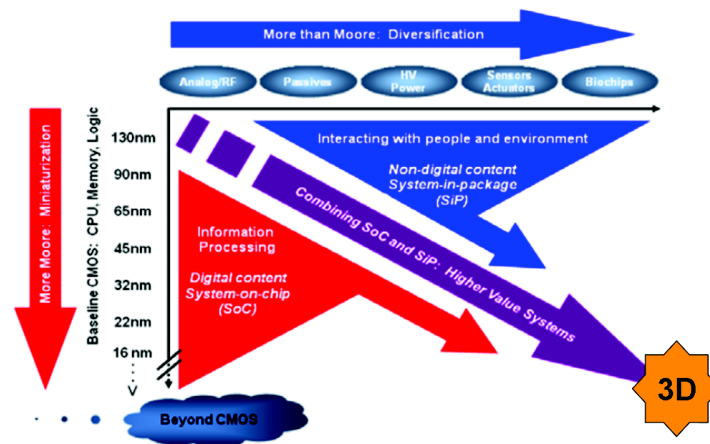


Figure I.5: Positionnement de la thématique de l'intégration 3D dans le contexte présent et futur de l'industrie des semiconducteurs. [6]

I.4 Intégration 3D

Lorsqu'il s'agit d'évoquer l'utilisation de la dimension verticale en microélectronique, différentes voies sont envisagées aussi bien au niveau de la fabrication des transistors que de l'empilement de puces. Ces différentes approches représentent chacune des solutions aux problèmes liés à la miniaturisation.

I.4.1 L'intégration 3D au niveau des transistors

L'approche dite 3D monolithique permet d'interconnecter directement deux transistors MOS l'un au-dessus de l'autre. Cette intégration repose sur l'utilisation d'un substrat de silicium sur lequel sont réalisés de façon classique des transistors ; par la suite un second niveau de transistors est implanté. Ces deux niveaux sont connectés par des vias de type "damascène". L'ensemble est ensuite relié par un réseau standard d'interconnexion, constituant ainsi un seul bloc intégré (figure I.6).

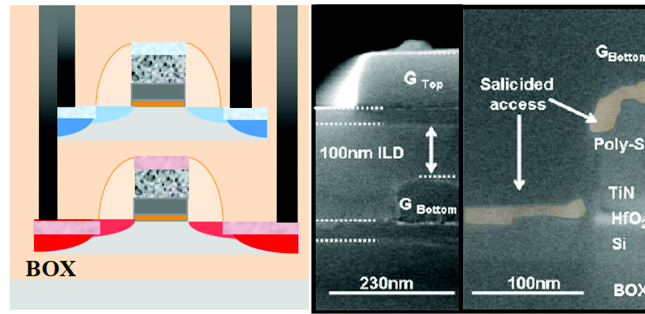


Figure I.6: Exemple de réalisation de transistor par l'approche 3D monolithique. [12]

Une autre possibilité est d'intégrer des nanofils de silicium par la technologie Gate-All-Around qui permet de réaliser des transistors à multiples grilles. Cette intégration présente un fort intérêt puisqu'elle permet une forte densité d'intégration grâce au faible diamètre des nanofils, un contrôle électrostatique total du canal grâce à la présence d'une grille enrobante.

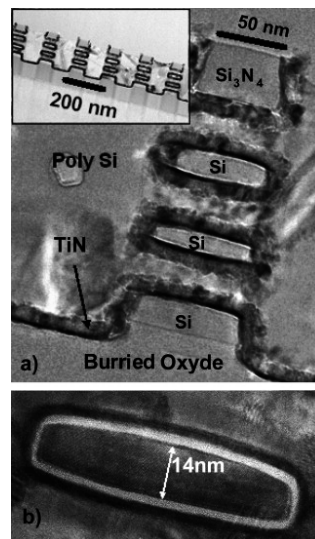


Figure I.7: Image MET en section transverse de nanofils de silicium intégrés. [13]

I.4.2 L'intégration 3D par empilement de puces

Une autre alternative à l'intégration planaire en microélectronique est l'intégration tridimensionnelle (3D) par l'empilement de puces. Cette architecture représente un nouveau schéma d'intégration à plusieurs niveaux où différentes couches de composants sont empilées et interconnectées par des vias verticaux traversant les différents substrats de silicium, appelés TSV – Through Silicon Via. Cette technologie novatrice n'est cependant pas inédite puisque des éléments

actifs ont déjà été empilés par le passé sur des éléments passifs. Toutefois, les deux composants étaient reliés par des câblages extérieurs à la puce.[14]

L'intégration 3D repose sur le principe simple du report d'une puce contenant des transistors sur une autre puce elle aussi composée de transistors. Cette architecture permet une réduction de la distance interpuce d'où une diminution de la longueur d'interconnexion, composée que uniquement de TSV. La réduction de la longueur d'interconnexion a pour effet de ne pas nuire aux gains de performances liés à la miniaturisation des transistors. Les autres avantages sont la diminution de la consommation énergétique et le gain en espace qui est significatif[15].

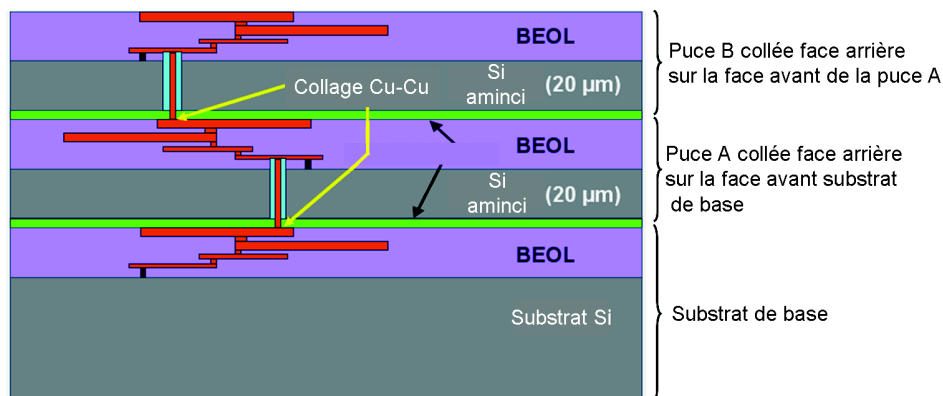


Figure I.8: Schéma d'intégration 3D d'une puce collée sur un substrat de base.

Lorsqu'il s'agit d'évoquer l'intégration 3D, on ne peut pas seulement évoquer un seul type d'intégration mais en fait des intégrations 3D. En effet, suivant les applications et le niveau de performances envisagé, plusieurs types de superpositions des dispositifs et donc plusieurs schémas d'intégration des TSVs sont envisageables.

Par exemple, les substrats à empiler peuvent être des plaques de silicium entières (Wafers), ou des puces (Die). Différents scénarii de superposition peuvent donc être envisagés : tout d'abord une réalisation dite plaque à plaque (appelé plus communément W2W "wafer-to-wafer"), puce à plaque (D2W pour "Die-to-Wafer") ou encore puce à puce (D2D pour "Die-to-Die"). Des avantages peuvent être avancés pour chacune de ces approches. Pour le mode de réalisation plaque à plaque, la possibilité de fabriquer collectivement des structures 3D la possibilité de réduire les temps de procédés et d'assemblage est un atout majeur. Dans le cas de l'approche puce à plaque, celle-ci permet de superposer des composants de différentes tailles et natures, mais aussi de tester sur les composants avant report afin de s'assurer de la réalisation de structures 3D fonctionnelles.

Pour la réalisation des interconnexions de type TSV, on retrouve trois options selon que cette étape est réalisée sur substrat silicium brut (Via First), après la réalisation des transistors (Via Middle) ou après la réalisation des niveaux d'interconnexions du circuit intégré (Via Last).

Par conséquent, lorsqu'il s'agit de réaliser des structures en microélectronique de façon tridimensionnelle, les choix sont multiples que ce soit au niveau du type de report ou du schéma d'intégration. Ainsi, si le produit nécessite des vias à fort facteur de forme, une intégration de type TSV First sera privilégiée. Si l'objectif est la flexibilité du procédé, une intégration de TSV last sera plus adaptée. La figure I.9 présente, en fonction des applications visées, le type de TSV intégrable.

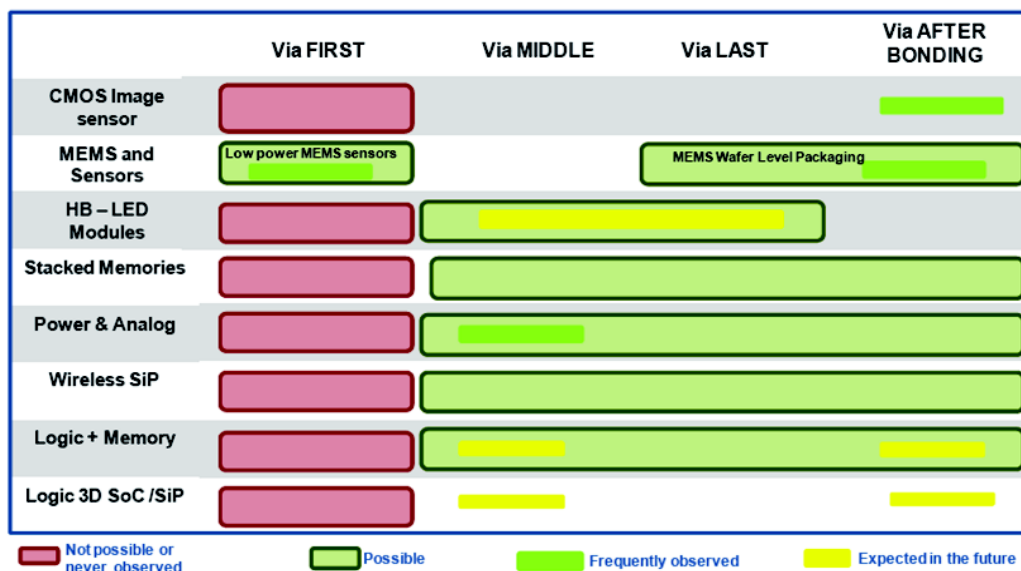


Figure I.9: Applications et choix d'intégration. [16]

Le schéma I.10, représente l'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation d'un système électronique tridimensionnel suivant le procédé via middle.

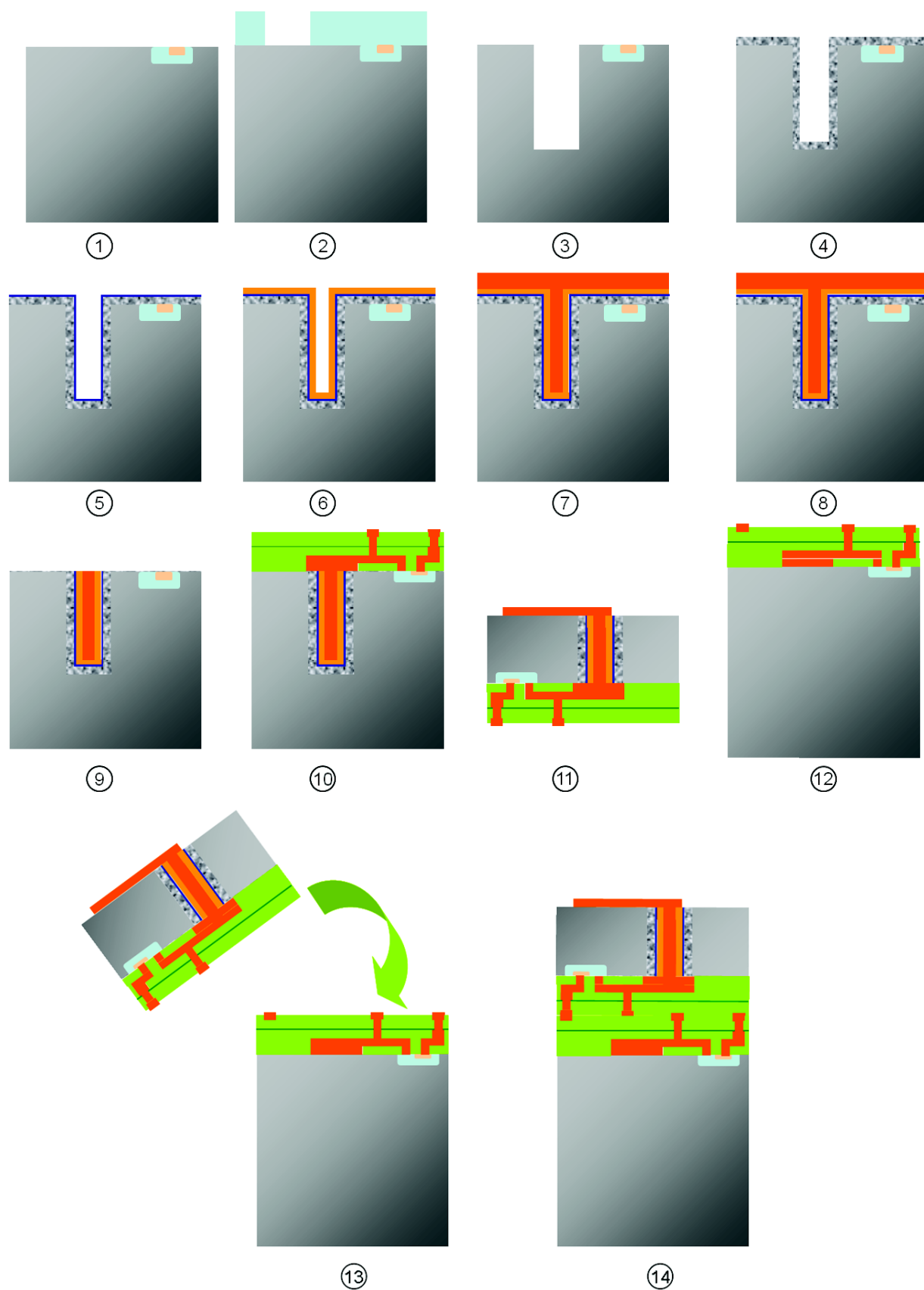


Figure I.10: Etapes de réalisation des vias traversants selon le procédé "via middle".

L'intégration suivant l'architecture "via middle" se déroule en réalisant les étapes suivantes :

- Etape 1 : Réalisation de transistors dans la plaquette de silicium,
- Etape 2 : Dépôt d'une résine transparente et lithographie pour définir l'ouverture du TSV,
- Etape 3 : Gravure du TSV et retrait des résidus de résine de lithographie,
- Etape 4 : Dépôt d'un diélectrique TEOS (SiO_2) permettant l'isolation électrique du via,
- Etape 5 : Dépôt d'une barrière à la diffusion du cuivre de type TiN ou TaN/Ta,
- Etape 6 : Dépôt d'une couche mince en cuivre appelée couche d'accroche,
- Etape 7 : Remplissage des structures avec du cuivre par dépôt électrolytique (ECD),
- Etape 8 : Recuit du cuivre après dépôt,
- Etape 9 : Retrait du surplus de cuivre par polissage mécanico-chimique,
- Etape 10 : Réalisation de "n" niveaux d'interconnexions permettant la reprise de contact,
- Etape 11 : Retournement de la plaquette de silicium pour amincir la face arrière jusqu'à atteindre le cuivre du via et réalisation des interconnexions de redistribution,
- Etape 12 : Réalisation d'un substrat de base avec ses transistors et ses niveaux d'interconnexions,
- Etape 13 et 14 : Collage de la puce amincie sur le substrat de base.

L'avènement des recherches sur l'intégration 3D est possible aujourd'hui par les progrès dans plusieurs domaines qui s'avèrent indispensables pour réaliser certaines briques de la séquence de fabrication de puces en 3D telles que le collage/amincissement[17, 18], la gravure des vias[19] et la métallisation. Cette thèse s'intéresse à cette dernière brique.

I.4.3 Métallisation des TSVs

Dans la partie précédente plusieurs schémas d'intégration à bases de TSVs ont été présentés. L'un des points communs à ces différentes intégrations est la séquence de métallisation (figure I.11). Elle procède par les dépôts successifs d'une couche d'oxyde permettant l'isolation électrique du TSV, d'une barrière à la diffusion du cuivre et d'une couche d'accroche afin d'initier le remplissage.

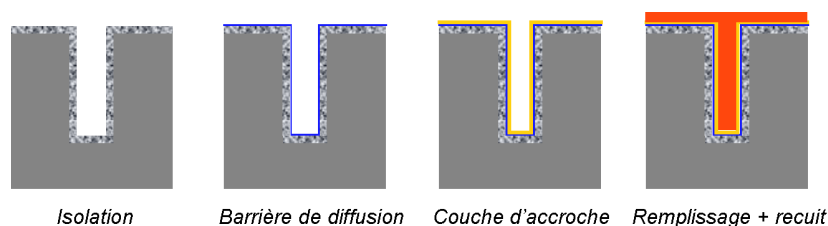


Figure I.11: Schéma de la séquence de métallisation des TSVs.

I.4.3.1 Dépôt de la barrière métallique à la diffusion du cuivre

Comme il a été précisé précédemment, une barrière à la diffusion du cuivre est impérative afin d'éviter la diffusion du cuivre vers le silicium au travers du diélectrique. Les caractéristiques demandées à ces matériaux sont une stabilité à une température de 450°C afin de ne pas détériorer le dopage du substrat ainsi qu'une faible résistivité. Les barrières à la diffusion sont constituées de couches minces d'un métal de transition (Co, Cr, Ni, Ti), de matériaux réfractaires (Ta, W et Zr) ou de leurs nitrures respectifs.[20, 21] Cette couche barrière doit être stable à des températures élevées afin de garder son intégrité au cours de toutes les étapes de la fabrication des dispositifs.

I.4.3.1.1 Méthodes de dépôt

Les matériaux les plus courants en microélectronique sont le nitrure de titane et le nitrure de tantale. Plusieurs techniques de dépôt existent : le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou encore le dépôt de couches atomiques (ALD).[22]

Dans la plupart des dispositifs actuels, le tantale et son nitrure déposés par PVD (pulvérisation cathodique) sont communément utilisés comme barrière à la diffusion du cuivre pour les interconnexions. La facilité de mise en œuvre ainsi que son faible coût font de la pulvérisation cathodique une technique très appréciée de l'industrie de la microélectronique.

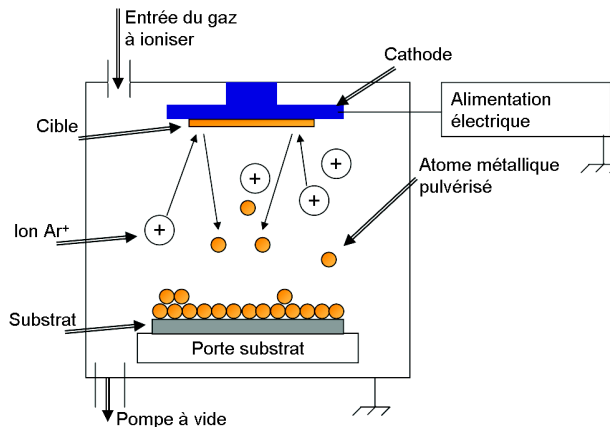


FIGURE I.12 – Principe de fonctionnement d'une chambre de dépôt par PVD

Le principe de cette technique est relativement simple : des ions (généralement Ar^+) sont projetés sur une surface constituée du matériau à déposer (cible), d'où des atomes métalliques se trouvent éjectés. Ces atomes arrachés vont se diriger vers le substrat avec une forte énergie cinétique permettant d'assurer une bonne adhésion de la couche déposée sur le substrat.

Le dépôt de tantale par PVD présente une morphologie colonnaire qui permet au cuivre de diffuser jusqu'au silicium.[23] Plusieurs études ont démontré l'intérêt d'utiliser une bicouche formée de TaN/Ta comme barrière à la diffusion du cuivre. L'addition de N_2 lors du procédé de dépôt PVD conduit à la formation de TaN qui constitue une bonne barrière à la diffusion du cuivre. Puis par l'arrêt du flux de N_2 , une couche de Ta est déposée qui permet d'assurer une bonne adhésion du cuivre. De plus, la barrière TaN est connue pour sa bonne adhésion sur le diélectrique.[24] Malgré sa résistivité élevée due à la contribution du TaN, cette bicouche assure donc des propriétés d'usage bien plus efficace que Ta ou TaN utilisés seuls.

I.4.3.1.2 Oxydation des matériaux servant de barrière à la diffusion du cuivre

Les matériaux réfractaires utilisés aux cours de cette étude en tant que barrière à la diffusion du cuivre sont des matériaux connus pour la formation à leur surface d'une couche de passivation lors de leur exposition à l'air. Cette couche extrêmement fine est constituée de la forme oxydée du matériau et offre une protection contre l'oxydation et la corrosion.[25, 26]

L'oxydation quasi instantanée du TiN à l'air est due à la forte affinité du titane avec l'oxygène présent dans l'air. De plus, à température ambiante l'affinité du titane est plus importante avec l'oxygène qu'avec l'azote conduisant à son oxydation plutôt qu'à sa nitruration. La forte affinité entre l'oxygène et le titane associée à la forte solubilité de l'oxygène dans le titane (environ 14,5%) entraîne la formation simultanée de la couche d'oxyde passivante et d'une couche riche en oxygène à l'interface.[27] Dans le cas du TiN, cet oxyde natif s'avère être TiO_2 . Des études expérimentales révèlent que les films de TiN sont oxydés par le biais de la formation initiale d'une structure TiN_xO_y suivie par le développement ultérieur d'une phase de TiO_2 [25].

I.4.3.2 Dépôt de la couche d'accroche

Les matériaux utilisés comme barrière à la diffusion du cuivre étant très résistifs [28, 29], le remplissage des vias ne peut être réalisé directement sur cette couche. Cette technique requiert une couche possédant une excellente conductivité électronique. Une couche d'accroche en cuivre est donc indispensable pour amorcer efficacement le remplissage électrochimique.

I.4.3.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique PVD

Comme pour le dépôt de la barrière à la diffusion du cuivre, la technique de dépôt majoritairement retenue en microélectronique pour la couche d'accroche est la pulvérisation cathodique. Cette technique, développée avec succès dans l'approche damascène est cependant mal adaptée à la métallisation des TSV. En effet, il est indispensable d'avoir une couche d'accroche d'épaisseur suffisante sur toutes les parois du via, ce qui n'est pas aisé par PVD. La PVD est une technique non

directionnelle, la direction des atomes dans la chambre est stochastique et peu d'atomes prennent la direction des cavités, donnant donc des dépôts avec un taux de recouvrement d'environ 10% dans des motifs à fort facteur de forme (profondeur par rapport au diamètre du via). Par conséquent, dans le cas des TSV, il est nécessaire de déposer des épaisseurs très importantes (plusieurs centaines de nanomètres) afin de recouvrir les flancs. Cela a également des conséquences économiques puisque la durée du dépôt par plaque étant plus importante, il en résulte un rendement plus faible de l'équipement et donc un coût de fabrication plus élevé.

Dans le but d'offrir une solution adaptée, les équipementiers mènent des développements dans le but d'améliorer la technique de PVD classique. Dernièrement sont apparus des équipements de "PVD ionisée" ou encore "iPVD".[30] Dans ce cas, l'utilisation d'un plasma de plus forte puissance rend le dépôt plus directionnel (figure I.13), les atomes sont tous orientés parallèlement pour atteindre la surface ce qui engendre une quantité plus importante d'atomes entrant dans la cavité.[31]

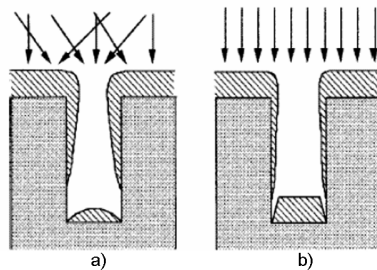


FIGURE I.13 – Représentation schématique du dépôt d'une couche d'accroche : a) par PVD et b) par iPVD. [31]

I.4.3.2.2 Autres solutions techniques pour le dépôt d'une couche d'accroche

D'autres candidats potentiels pouvant permettre la réalisation d'une couche conforme dans une cavité profonde sont actuellement en cours d'évaluation et de développement. Un dépôt chimique en phase vapeur ou "Chemical Vapor Deposition" (CVD) permettrait d'obtenir une couche parfaitement conforme (figure I.14) mais d'autres inconvénients liés à la nature des réactifs peuvent être observés. Les précurseurs de cuivre sont des précurseurs inorganiques et organométalliques. Pour les précurseurs de type inorganiques, les halogénures de cuivre sont bien connus mais possèdent le désavantage d'être solides, ce qui rend l'acheminement du précurseur jusqu'à la chambre de dépôt difficile. Les précurseurs de type organométalliques semblent aujourd'hui plus propices car ils sont liquides et permettent de travailler à des températures plus basses. Le principal problème lié à l'utilisation de la CVD est la faible adhérence des couches de cuivre, plus spécifiquement quand des précurseurs à base de fluor sont utilisés. En effet, l'interface entre le cuivre déposé par CVD et son substrat est fortement contaminée par des impuretés telles que l'oxygène, le fluor ou encore de composés carbonés venant du précurseur.[32]

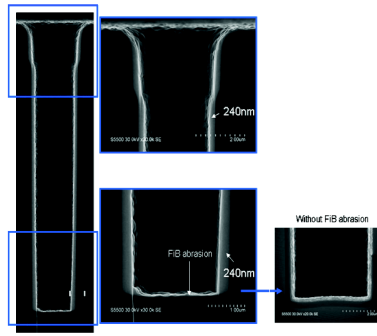


FIGURE I.14 – Image MEB d’une couche d’accroche conforme réalisée par CVD.

D’autres travaux traitant de l’électrogreffage déjà entrevus pour la réalisation de la couche d’accroche dans les structures ”damascène” ont été repris pour l’intégration 3D.[33] La méthode consiste, de manière simplifiée, à électrogreffer sur le substrat une couche organique conjointement au dépôt du métal. La couche mince de cuivre obtenue, baptisée ”electrografted seed layer”, est parfaitement conforme au substrat et présente une très bonne adhésion avec une couche barrière de tantale ou de titane.[34] Le procédé est principalement étudié par la société Alchimer avec le développement de l’électrolyte ”AquiVia” qui permet la réalisation d’une couche d’accroche conforme dans des TSVs à fort facteur de forme (figureI.15).[34]

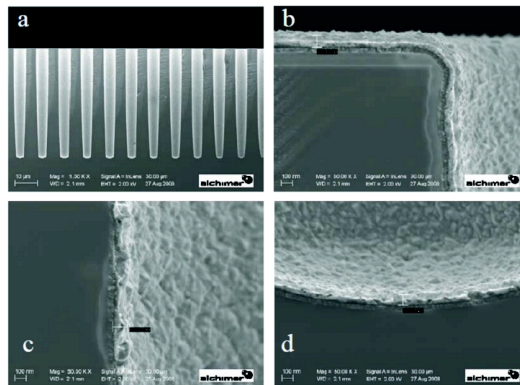


FIGURE I.15 – Image MEB d’une couche d’accroche déposée par électrogreffage. [34]

I.4.3.3 Le remplissage de cavités

La dernière étape de dépôt intervenant dans le cadre de la métallisation des TSVs est le remplissage. Cette étape est l’une des plus critiques de l’intégration 3D. En effet, il est nécessaire de réaliser un dépôt de métal remplissant totalement la cavité sans laisser de défaut. Lors du remplissage, suivant les paramètres utilisés, un pincement peut intervenir à l’ouverture du via et

favoriser l'apparition d'un trou au sein de celui-ci. Il est primordial de s'affranchir de la présence de ces trous qui seront d'éventuelles sources de défaillance du système. Comme pour les étapes précédentes de dépôts, plusieurs matériaux et plusieurs techniques de dépôt sont envisagés. La plupart des acteurs de la microélectronique s'intéressent au remplissage avec du cuivre mais des travaux existent sur l'utilisation du tungstène ou encore du polysilicium.[15] Dans la littérature, deux techniques sont utilisées, le dépôt CVD et plus majoritairement le dépôt électrochimique "ElectroChemical Deposition (ECD)". La technique de dépôt par CVD est applicable seulement pour des vias de petits diamètres (typiquement jusqu'à 3 μm), du fait des contraintes induites dans le dépôt de tungstène.[15] Le dépôt électrolytique est adapté à toutes les géométries de via et est particulièrement bien connu de l'industrie de la microélectronique puisqu'il est utilisé depuis l'introduction du cuivre dans les circuits intégrés. De plus, cette technique est économiquement intéressante : elle constitue donc la technique de choix pour la métallisation des TSVs.

I.5 La métallisation des TSVs par dépôt électrolytique de cuivre

I.5.1 Les électrolytes et le remplissage superconforme

Les électrolytes utilisés pour le remplissage de motifs creux sont dans la plupart des cas composés de :

- Sulfate de cuivre permettant l'apport en ions cuivriques Cu^{2+} avec des concentrations allant de 0,04 mol/L à 1 mol/L suivant la génération de chimie étudiée.
- Acide sulfurique jouant le rôle d'électrolyte support avec des concentrations de 0,1 mol/L à 1 mol/L. La présence de l'acide sulfurique dans la solution permet d'améliorer sa conductivité et de faciliter le maintien des ions cuivriques en solution.

Un électrolyte de dépôt de cuivre de cette composition conduirait lors du remplissage de motifs à la croissance préférentielle du cuivre au niveau des coins supérieurs des vias, entraînant leur fermeture prématurée en laissant une cavité au sein du via. Ce type de croissance est appelée sous-conforme (figure I.16a). Il est possible d'atténuer cet effet en optimisant les conditions de dépôt (intensité et forme du courant par exemple), pour obtenir un dépôt relativement conforme. Cependant même dans ce cas, le dépôt provoque le rapprochement des flancs à mesure que le cuivre se dépose et donne lieu à la formation de défauts dans la structure (figure I.16b).

Afin de réaliser un remplissage sans défaut des interconnexions, il est donc impératif de faire en sorte que le dépôt soit plus rapide en fond de via que sur champ et sur les flancs. Ce régime de dépôt est appelé superconforme (figure I.16c). Un tel dépôt est rendu possible par l'incorporation

d'additifs organiques dans l'électrolyte. Il est possible de trouver des conditions dans lesquelles un gradient de concentration en additifs s'établit entre le fond du via et la surface, ce qui conduit à une augmentation locale de la cinétique de dépôt en fond de via. La croissance est donc réalisée préférentiellement par le fond du via grâce à l'accélération du dépôt dans cette zone.

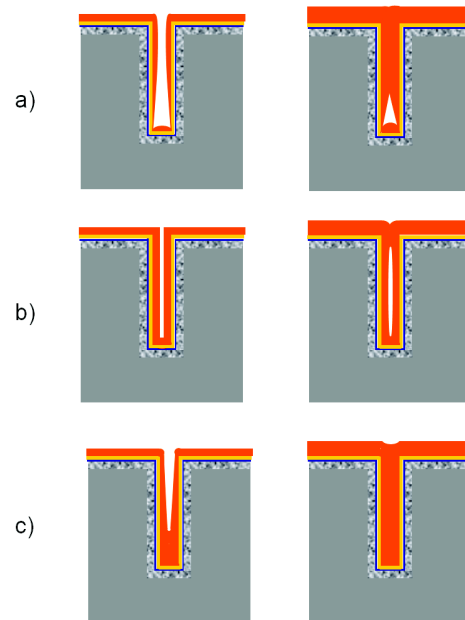


FIGURE I.16 – Représentation schématique des différents mécanismes de remplissage : a) sous conforme, b) conforme et c) superconforme.

Dans la littérature deux ou trois additifs sont généralement utilisés pour le remplissage des structures damascènes. Leur dénomination vient de l'impact qu'ils ont sur la cinétique. On distingue les "accélérateurs" des "inhibiteurs". L'ajout des additifs dans l'électrolyte modifie la morphologie du dépôt cathodique.[35] La nature et la concentration des additifs varient selon les motifs à remplir, et constituent généralement un secret jalousement gardé par les fabricants de bains de dépôt. Cependant, certains d'entre eux sont décrits dans la littérature.

I.5.1.1 L'inhibiteur

Les macromolécules tensioactives telles que le polyéthylène glycol (PEG figure I.17), sont des inhibiteurs du dépôt de cuivre. Ils sont constitués d'une chaîne carbonée dont la longueur conditionne largement leur efficacité.[36]

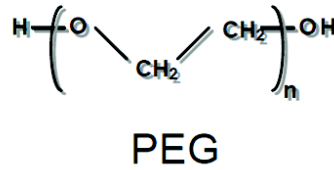


FIGURE I.17 – Représentation schématique d'une molécule de PEG.

Plusieurs études ont été réalisées ces dernières années afin de comprendre et déterminer le mécanisme d'action du PEG sur le dépôt de cuivre. Il a été démontré que l'ajout de cette molécule au sein d'un électrolyte composé simplement de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique n'a que peu d'incidence sur la cinétique de dépôt du cuivre.[37, 38] En revanche, l'ajout de PEG dans un électrolyte comprenant déjà des ions chlorure provoque une inhibition significative du dépôt.[39, 40] En présence conjointe de PEG, Cl^- et Cu^{2+} , un composé PEG-Cu-Cl se forme sur la surface un film qui limite l'accès des ions cuivriques.[41] Dès lors, l'étape de transfert de charges entre les ions Cu^{2+} et la surface métallique est fortement ralentie par l'écran formé par ce film.

I.5.1.2 L'accélérateur

Les composés organiques soufrés, tels que l'acide sulfonique 3-mercapto-1-propane appelé MPSA et le SPS bis-(3-sulfopropyl)-disulfure ($HSO_3(CH_2)_3S-$)₂ (figure I.18) qui est en fait la forme oxydée du MPSA sont des additifs qui ont un effet d'accélération du dépôt.[42]

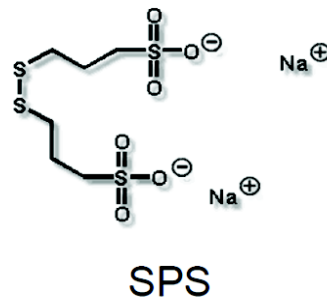


FIGURE I.18 – Représentation schématique d'une molécule de SPS.

En présence de MPSA, la réduction des ions cuivriques en ions cuivreux entraîne la formation de SPS qui diffuse dans le motif et s'y accumule par la réaction [43] :



Toutefois, l'intérêt majeur de molécules telles que MPSA ou SPS est qu'elles sont capables de fournir un effet catalytique pour la croissance du cuivre lorsque le film inhibiteur PEG-Cl s'est formé en surface. Cet effet résulte de la présence du terminal hydrophile SO_3^- . Ce groupe terminal s'adsorbe fortement sur la surface de cuivre et déplace le film inhibiteur, réactivant la réaction de transfert de charge.[44, 45] Les cinétiques d'adsorption et désorption de l'accélérateur sont lentes comparées à celle du suppresseur.[46] Cette particularité laisse supposer une accélération continue une fois démarrée.

I.5.1.3 Le nivelant

Comme nous le verrons dans la section I.5.2, un accélérateur et un suppresseur suffisent à déclencher un régime de dépôt superconforme. Cependant cette formulation d'électrolyte entraîne une inhomogénéité du dépôt due à l'accumulation de molécules d'accélérateur à l'aplomb du via rempli, conduisant à la formation d'un sur-dépôt à cet endroit (figure I.19).

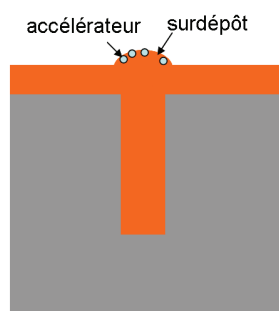


FIGURE I.19 – Représentation du sur-dépôt en fin de remplissage superconforme.

Cette sur-épaisseur locale au-dessus des motifs est dépendante de la taille mais également de la densité des motifs.[47] Elle peut présenter un problème pour l'étape suivante de polissage mécanochimique. L'ajout d'un troisième additif appelé nivelant permet de limiter ce sur-dépôt en sommet de via.

Le nivelant est un polymère ou une molécule aromatique contenant des groupes azotés tels que les amino ($-NH_2$, $=NH$), les amido ($R-CO-N=$), ou les imido ($=NH$). Les nivelants les plus fréquemment utilisés sont le JGB (Janus Green B) [48] ou le Benzotriazole (BTA).[49] Ce type d'additifs permet une action inhibitrice localisée dans des zones à forte densité de courant[50], telles que des protubérances de cuivre, ou dans des zones à forte agitation. Le nivelant s'accumule donc au niveau du sur-dépôt, et limite son développement.

I.5.2 Mécanisme de remplissage superconforme dans les vias damascènes

Les parties précédentes ont permis de mettre en évidence l'action individuelle de chaque additif. Il est à présent nécessaire d'étudier leur action combinée. Le mécanisme d'action des additifs permettant un remplissage superconforme a été étudié par de nombreux groupes dans le monde. Plusieurs modèles ont été développés depuis le début des années 2000.

Le premier modèle propose pour expliquer le remplissage superconforme des motifs damascènes, que ce remplissage est fondé sur les caractéristiques intrinsèques de diffusion des additifs.[51] Ce modèle s'appuie sur le fait que les molécules d'accélérateur diffusent plus rapidement que celles d'inhibiteur et accèderaient donc préférentiellement au fond des motifs. Cependant, ce modèle a été battu en brèche. Tout d'abord, les motifs damascènes ont une taille sub-micronique, ce qui a pour conséquence que les différents éléments composant l'électrolyte diffusent pratiquement instantanément dans les structures. De plus, l'observation d'un sur-dépôt en fin de remplissage est incompatible avec ce modèle. En effet, un gradient de concentration de l'inhibiteur ne saurait subsister à l'aplomb de la structure remplie.

Un modèle plus convaincant a été développé dans les années 2000. Ce modèle dit Curvature Enhanced Adsorbate Coverage (CEAC) [52] suppose que l'inhibiteur s'adsorbe rapidement et sature la surface de cuivre. L'accélérateur s'adsorbe lentement mais fortement sur le substrat. Il déplace les molécules d'inhibiteurs plus faiblement liées à la surface. Au fond des structures, la concentration en accélérateur augmente du fait de la diminution de la surface de cuivre. En effet, l'épaississement de la couche de cuivre réduit largeur du motif. Les molécules d'accélérateur adsorbées se rapprochent donc les unes et des autres tandis que le dépôt progresse I.20. La présence d'accélérateur concentré en fond de via a pour conséquence l'augmentation de la vitesse du dépôt à cet endroit (la vitesse de dépôt locale est dépendante de la couverture de surface en accélérateur). A la fin du remplissage, l'accumulation de molécules d'accélérateur entraîne la formation d'un sur-dépôt à l'aplomb de la structure.

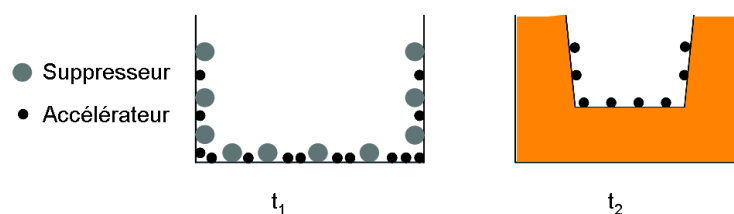


FIGURE I.20 – Représentation de l'effet de la concavité sur la concentration en accélérateur.

Le modèle CEAC est donc parfaitement en adéquation avec les résultats expérimentaux de rem-

plissage de structures. Le schéma I.21 résume les différentes étapes du remplissage d'un motif damascène :

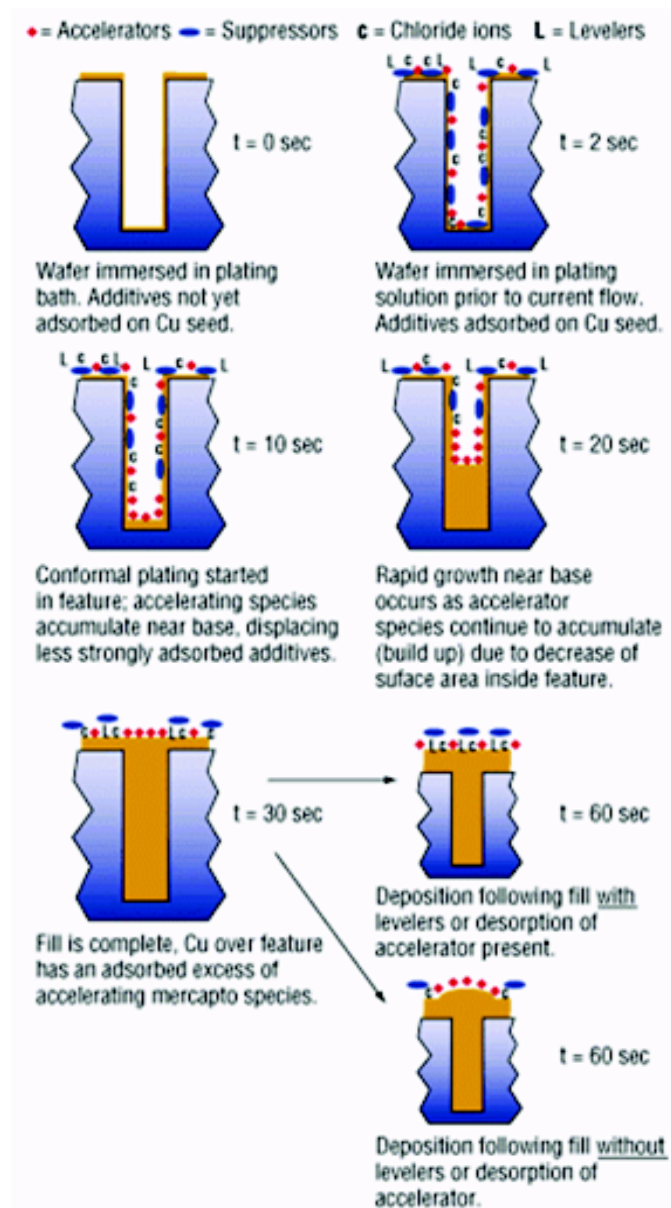


FIGURE I.21 – Action des différents additifs sur le remplissage des motifs.[53]

I.5.3 Mécanisme de remplissage superconforme dans les TSV

Le mécanisme de remplissage superconforme des TSV est plus complexe que celui connu pour l'intégration damascène. En effet, la taille micrométrique nécessite de prendre en compte les phénomènes de transfert de masse des additifs, ce qui n'était pas le cas pour les structures damascènes.

Toutefois, un nouveau modèle considéré comme une extension du modèle CEAC a vu récemment le jour pour expliquer le remplissage de structure damascène. Cette approche pourrait expliquer le mécanisme de remplissage des TSVs. Ce modèle de remplissage peut-être vu comme la succession de deux étapes : une étape de transport reprenant l'idée du premier modèle développé pour expliquer le remplissage des vias damascènes suivie d'une étape identique au modèle CEAC.

Dans ce modèle, deux additifs, l'accélérateur et l'inhibiteur sont considérés. Les molécules d'accélérateurs sont connues pour être relativement petites, avec un coefficient de diffusion très élevé mais s'adsorbant assez lentement sur le cuivre.[54] Au contraire, les molécules d'inhibiteurs sont encombrantes et ont donc une faible diffusivité en comparaison de celle de l'accélérateur. En revanche, l'inhibiteur possède la particularité de s'adsorber très rapidement à la surface du cuivre. La première phase est donc liée à la couverture de la surface par les additifs. Cette étape est relativement courte comparée à la suivante qui concerne la redistribution sur la surface des additifs au cours de la croissance. Dans le cas des TSV, cette phase de transport devient importante puisque la géométrie de ces derniers fait qu'un gradient de concentration s'opère dans la structure. Cette première étape a lieu avant qu'il y ait une croissance significative du cuivre. La distribution initiale des additifs à la surface est l'effet d'une compétition entre l'adsorption et le transport de chaque additif (figure I.22). L'inhibiteur s'adsorbe et sature rapidement la surface de la plaque mais ne pénètre que lentement dans les motifs. Le temps nécessaire aux molécules d'inhibiteur pour diffuser jusqu'au fond du via laisse la possibilité aux molécules de l'accélérateur de s'y adsorber et de pratiquement saturer le fond du via (figure I.22 t_1 et t_2). Lorsque les deux additifs ont saturé l'ensemble de la surface du cuivre (inhibiteur majoritairement sur champ et en haut des motifs, accélérateur majoritairement au fond des vias, les molécules d'accélérateurs toujours présentes en solution n'auront plus de sites actifs pour l'adsorption et n'auront d'autres choix que de déplacer les molécules de inhibiteurs adsorbées. La situation revient alors à celle des structures damascènes.

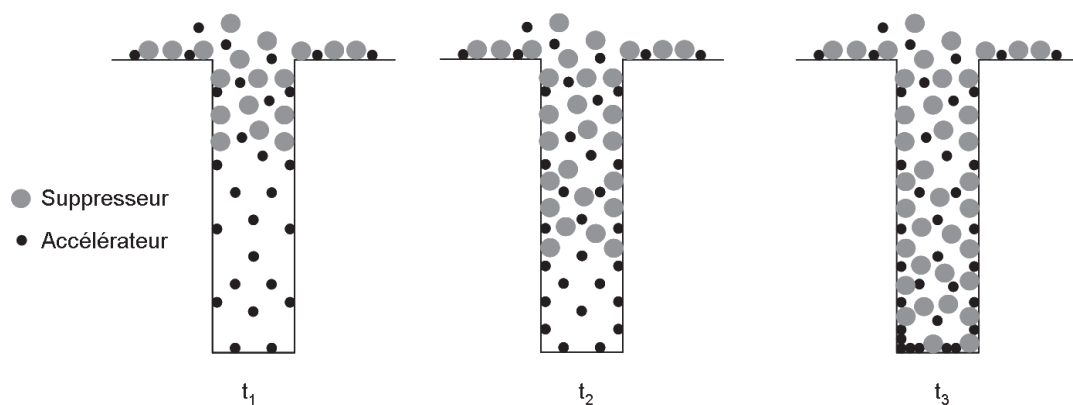


FIGURE I.22 – Représentation de l'adsorption du suppresseur et de l'accélérateur dans un TSV.

I.6 Application au dépôt de cuivre pour la microélectronique : cahier des charges

Dans les parties précédentes, deux problématiques ont été soulevées concernant la métallisation des TSVs :

- tout d'abord la faible couverture de marche du dépôt PVD qui peut engendrer des problèmes de continuité de la couche d'accroche,
- puis le remplissage des TSVs par électrolyse dont la géométrie peut remettre en question les acquis obtenus dans le cadre de l'intégration damascène.

Dans ce contexte, les travaux réalisés durant cette thèse ont pour motivation d'étudier et de développer des solutions techniques qui répondent à ces difficultés. Ainsi ce manuscrit tente de répondre aux deux problèmes de la métallisation :

- Le premier objectif est d'étudier le remplissage électrolytique des TSVs. Cette étape de la métallisation doit être en accord avec le cahier des charges, dont la principale condition est un remplissage sans défaut de la structure. D'autres critères d'un point de vue industriel doivent être pris en compte, tels que la durée du remplissage afin de minimiser son coût, l'uniformité du dépôt à l'échelle de la plaque mais également l'épaisseur de dépôt sur champ qui doit être réduite au minimum pour limiter la durée du polissage mécano-chimique
- Le second objectif est de développer une méthode de réalisation d'une couche d'accroche en cuivre avant tout continue (idéalement conforme). De plus, la couche d'accroche obtenue doit être capable d'initier un remplissage sans défaut des TSVs. Le principal intérêt du dépôt d'une couche d'accroche par électrolyse est qu'elle représente une solution économiquement compétitive en comparaison des autres alternatives envisagées à la PVD.

Ainsi, le chapitre 3 sera consacré à l'étude du remplissage des TSVs tout d'abord avec un électrolyte d'ancienne génération dont les limites seront rapidement atteintes puis avec un électrolyte plus récent. Les performances des deux électrolytes seront comparées sur des plaques de 200 mm de diamètre en équipement industriel. L'une des principales différences liée à cet électrolyte vient des additifs contenus dans le bain. Les électrolytes seront analysés afin de comprendre l'action des additifs sur la cinétique du dépôt de cuivre et expliquer les différences de performances observés entre ces derniers.

La problématique de la réalisation de la couche d'accroche sera abordée au sein du chapitre 4. La possibilité de réparer une couche d'accroche préalablement déposée par PVD afin de lui rendre un aspect continu et conforme sera étudiée. [55] L'impact de l'oxydation de la barrière sera mis en évidence et rechercher une solution par voie électrochimique. La faisabilité du dépôt sera testée sur des substrat de 300mm de diamètre, dans un équipement industriel. Enfin, les performances structures lors de leur intégration seront également analysées. Pour aller plus loin, l'étude du dépôt

de cuivre directement sur une barrière métallique, donc sans dépôt d'une couche d'accroche par PVD, sera réalisée. Cette situation est rencontrée localement en fond de TSV, là où le cuivre ne se dépose pas par PVD. La grande difficulté est la forte résistivité des barrières métalliques et leur forte affinité avec l'oxygène formant ainsi des oxydes en surface. La faisabilité du dépôt de cuivre a été menée en cellule de laboratoire, en utilisant un électrolyte de cuivre en milieu complexant.

Techniques expérimentales pour la métallisation des TSVs par dépôt électrolytique de cuivre

II.1 Introduction	35
II.1.1 Principes électrochimiques	35
II.2 Dispositifs et protocoles expérimentaux	49
II.2.1 Cellule électrochimique	49
II.2.2 Méthodes électrochimiques d'analyse	51
II.3 Dispositifs et protocoles expérimentaux à l'échelle industrielle	53
II.3.1 Équipement industriel de dépôt électrolytique de cuivre	53
II.3.2 Dépôt de la barrière métallique et de la couche d'accroche	57
II.4 Description et préparation des échantillons	58
II.4.1 Description	58
II.4.2 Préparation	60
II.5 Présentation des électrolytes	60
II.5.1 Electrolyte de désoxydation d'une surface métallique	61
II.5.2 Electrolyte de dépôt d'une couche d'accroche en cuivre	61
II.5.3 Electrolyte de remplissage des TSV	62
II.6 Conclusions	63

II.1 Introduction

Depuis l'introduction du cuivre dans les interconnexions à partir des années 1990 [10], celui-ci est majoritairement réalisé par dépôt électrolytique. Dans le futur, avec l'avènement des technologies 3D, le cuivre électrolytique devrait toujours être la technique favorite de l'industrie du semiconducteur. C'est pourquoi, avant d'en étudier le dépôt à l'intérieur de cavités profondes, il est nécessaire de rappeler les principes physico-chimiques micro et macroscopique d'un dépôt métallique par électrolyse. Les principales notions de thermodynamique et de cinétique seront donc évoquées dans cette partie.

II.1.1 Principes électrochimiques

Le concept de processus électrochimique fait appel à la notion de transfert de charges entre plusieurs espèces (transfert d'électrons à l'interface entre une électrode et un électrolyte). Un système électrochimique constitué par un couple rédox dont tous les constituants sont présents à l'interface entre une électrode et un électrolyte peut donner lieu à l'établissement d'un équilibre s'écrivant :

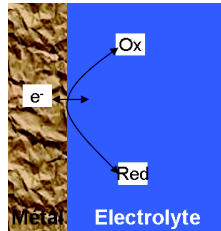


FIGURE II.1 – Réaction rédox sur une électrode au contact d'une solution.

II.1.1.1 Thermodynamique

Considérer un système métal/solution que l'on nommera par la suite "électrode" à l'équilibre, consiste à se placer dans les conditions menant à un échange d'électrons entre les deux espèces rédox de manière à ce que la réaction rédox qui se déroule à son interface ne soit ni déplacée dans le sens de l'oxydation, ni dans le sens de la réduction. Dans ces conditions, le potentiel d'équilibre de l'électrode peut être calculé grâce à la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}(Ox/Red)} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (II.2)$$

Avec : $E_{Ox/Red}^0$: le potentiel standard du couple Ox/Red par rapport à l'électrode normale à hydrogène,

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

F : la constante de Faraday ($F = 96500 C.mol^{-1}$)

T : la température de travail (exprimée en Kelvin)

n : le nombre de moles d'électrons échangées

a : les activités des différentes espèces.

En supposant les activités égales aux concentrations, la relation devient :

$$E_{eq(Ox/Red)} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (II.3)$$

En considérant une température de 25°C en tout point, le potentiel correspondant s'écrit :

$$E_{eq(Ox/Red)} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (II.4)$$

Dans le cas des dépôts métalliques à partir de solutions aqueuses, la réduction d'un ion métallique par le gain d'un ou plusieurs électrons conduit au dépôt du métal. La réaction peut dans ce cas être décrite par l'équation :



Avec n le degré d'oxydation de l'ion métallique en solution.

La surface de l'électrode est donc le lieu d'une réaction d'oxydo-réduction avec M^{n+} défini comme l'oxydant et M^0 le réducteur. Le potentiel d'équilibre correspondant s'écrit alors à une température de 25°C :

$$E_{eq(Ox/Red)} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}] \quad (II.6)$$

Cette équation peut être généralisée à toutes les réactions qui ont lieu au niveau de l'électrode, comprenant aussi la formation d'oxydes en milieux aqueux qui font intervenir les ions H^{+} . Le potentiel E de réaction peut donc dépendre du pH de la solution. Il est possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH et de connaître le comportement des métaux en milieux aqueux. Cela est réalisé par le tracé de diagrammes potentiel-pH ou encore diagrammes de

Pourbaix. Les différents droites obtenues permettent de mettre en évidence des domaines de prédominance pour les espèces dissoutes et les domaines de stabilité ou d'existence pour les autres corps. Entre les différentes espèces considérées deux à deux existent deux types d'équilibres : les équilibres acido-basiques (réactions chimiques) qui dépendent du pH mais pas du potentiel (droite verticale), de la concentration en espèces, de leur état de complexation et les équilibres d'oxydo-réduction (réactions électrochimiques) qui dépendent du potentiel (droite horizontale) et parfois également du pH (droite oblique). Le diagramme de Pourbaix du cuivre II.2 permet donc de connaître le comportement du cuivre en milieu aqueux et de prévoir les réactions qui peuvent avoir lieu.

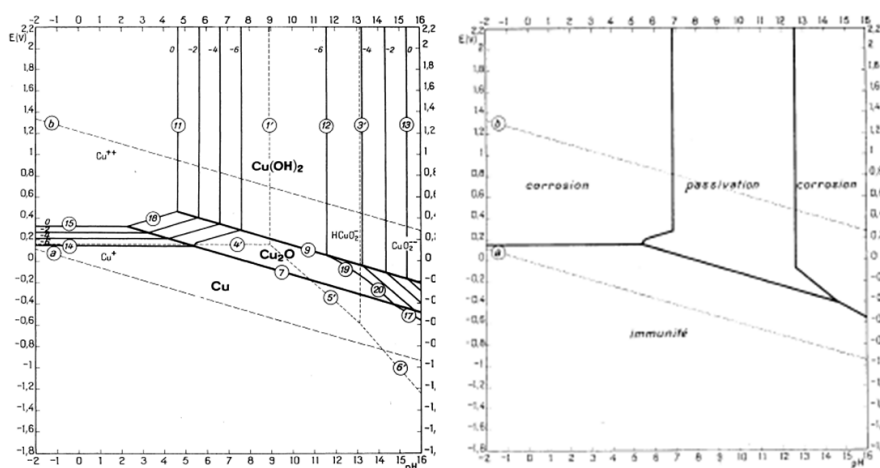


FIGURE II.2 – Diagramme de Pourbaix du cuivre.[56]

Les droites a et b (figure II.2) correspondent aux limites d'électroactivité de l'eau. En dessous de a les protons sont réduits en H_2 par l'équation $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Au-dessus de b, l'eau est oxydée en O_2 selon la réaction $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$. Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Comme décrit par la figure II.2, en milieu acide, le cuivre est corrodé et, en milieu faiblement alcalin, il se recouvre d'oxydes superficiels.

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction. Lorsqu'une électrode est polarisée, elle se trouve à une valeur de potentiel différente de celle de l'équilibre. La cinétique électrochimique permet de traiter le cas du système hors équilibre et de déterminer les vitesses de réactions.

II.1.1.2 Cinétique électrochimique

L'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction est défini par l'équation II.6. La production d'une réaction électrochimique nécessite l'établissement d'une surtension d'électrode $\eta = E - E_{eq}$ différente de 0. Ce potentiel crée un déséquilibre de composition du système (concentration ionique à la surface de l'électrode différente du sein de la solution) qui cherche à tendre vers l'établissement d'un nouvel équilibre. La surtension s'écrit :

$$\eta = \frac{0,06}{n} \log \frac{[M^{n+}]_{\text{électrode}}}{[M^{n+}]_{\text{solution}}} \quad (\text{II.7})$$

Le signe de la surtension détermine la nature de la réaction électrochimique ainsi que la fonction de l'électrode :

Surtension	État	Fonction	Réaction
$\eta = 0$	équilibre		$M^{n+} + ne^- \longleftrightarrow M^0$
$\eta > 0$	oxydation	Anode	$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$
$\eta < 0$	réduction	Cathode	$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0 \downarrow$

TABLE II.1 – Type de réaction en fonction de la surtension

Afin d'obtenir une réduction à la cathode et une oxydation à l'anode, il faut utiliser une cellule d'électrolyse avec deux électrodes reliées à un générateur.

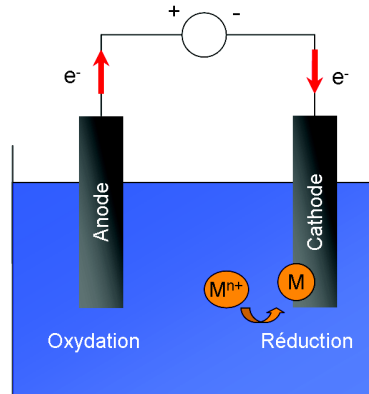


FIGURE II.3 – Représentation schématique d'une cellule d'électrolyse.

La production d'une réaction électrochimique obéit à la loi de Faraday. Elle relie le nombre de moles N d'espèces oxydantes ou réductrices transformées à la surface de l'électrode, à la charge électrique Q ayant été transférée à l'interface électrode-solution.

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (\text{II.8})$$

Avec : Q : la charge électrique (en Coulomb),

F : la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$),

n : le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

Dans le cas d'un dépôt d'une espèce métallique dont le rendement est de 100%, la loi de Faraday permet donc de déterminer la masse de matière déposée à l'électrode. En effet, en partant de II.8 et en sachant que $N = \frac{m}{M}$, il est possible d'écrire :

$$m = \frac{M}{nF} \int i(t) dt \quad (\text{II.9})$$

Avec : m : la masse déposée (en g),

M : la masse molaire du métal (g.mol^{-1}).

La simple dérivation par rapport au temps de la loi II.8 conduit à l'expression de la vitesse surfacique du processus :

$$v(t) = \frac{dN}{SdT} = \frac{1}{nFS} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{II.10})$$

Où $\frac{dQ}{dt}$ représente le courant électrique, la vitesse de la réaction s'exprime donc par :

$$i(t) = nFSv(t) \quad (\text{II.11})$$

Le courant électrique qui traverse l'interface exprime donc en fait la vitesse de la réaction électrochimique.

II.1.1.3 Les mécanismes de réactions électrochimiques

II.1.1.3.1 Les étapes déterminantes

Le mécanisme d'une réaction électrochimique fait intervenir plusieurs étapes : le transport de matière et le transfert de charge qui peuvent être tous les deux limitants pour la réaction. Le transport de matière correspond à l'apport des espèces de la solution à la surface de l'électrode, alors que le transfert de charge correspond au transfert d'électrons à la surface. En pratique, deux situations présentent une importance particulière : le transport de matière est lent devant l'ensemble des étapes à l'électrode, il est alors cinétiquement limitant. Ou bien, le transfert de charge est lent donc cinétiquement limitant.

II.1.1.3.2 Concept de double couche électrique

L'établissement d'une différence de potentiel entre une solution et une électrode correspond à l'accumulation de charges à l'interface des deux milieux. Plusieurs modèles décrivent la région de l'interface électrode-solution mais le plus précis est le modèle de Stern combinant une couche compacte (modèle de Helmholtz) et une couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman) (figure II.4). Dans ce modèle, des ions excédentaires (cations ou anions) ont la possibilité de s'approcher de la surface jusqu'à une distance de l'ordre de quelques nanomètres, formant un plan parallèle à l'électrode (plan d'Helmholtz). Entre ce plan et la surface, seules des molécules orientées par le champ électrique sont présentes. La variation du potentiel entre l'électrode et le plan d'Helmholtz est linéaire. Plus loin, dans la couche diffuse qui sépare le plan d'Helmholtz de la solution, la variation du potentiel est une fonction exponentielle inverse de la distance au plan d'Helmholtz.

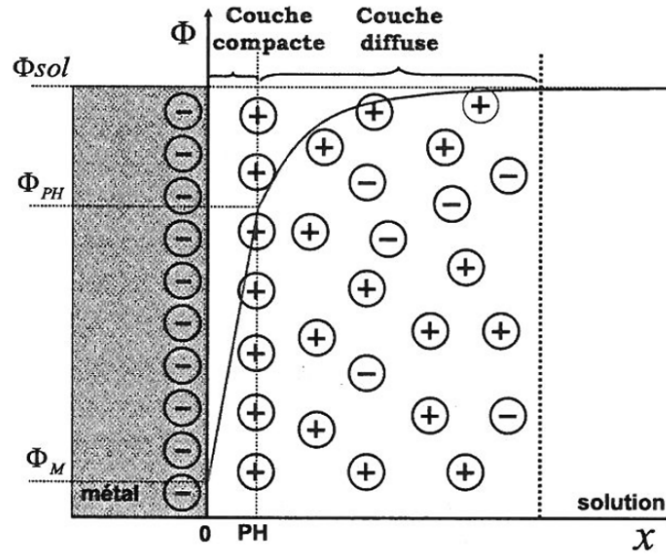


FIGURE II.4 – Profil de concentration de l'espèce électroactive réagissant à l'électrode en fonction de la distance à l'électrode en régime stationnaire.[57]

Le modèle de Stern ne tient pas compte de la nature chimique des ions (adsorption). Cette double couche se comporte comme une capacité dont les armatures sont l'électrode et l'électrolyte. La capacité totale de l'interface est équivalente à deux capacités en série :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II.12})$$

Pour des valeurs de concentrations élevées, l'influence de la capacité de la couche diffuse par rapport à la capacité de double couche est négligeable et la capacité totale est approximativement C_H . Inversement, à faibles concentrations, la capacité totale sera équivalente à C_{GC} .

II.1.1.4 Le transport de matière

Les réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu des espèces électroactives contenues dans l'électrolyte. Ces espèces doivent arriver jusqu'à la surface de l'électrode pour que la réaction ait lieu. Le transport de matière est assuré par trois mécanismes : la diffusion (mouvement des espèces dû à un gradient de concentration établi entre l'électrode et la solution), la convection (agitation mécanique ou thermique de l'électrolyte) et enfin la migration (mouvement des espèces sous l'effet d'un champ électrique). Le courant total de réaction sera donc la somme des contributions des courants de diffusion, de migration et de convection

II.1.1.4.1 La migration

Toutes les espèces chargées présentes en solution subissent l'effet de la différence de potentiel présente au sein de l'électrolyte. Sous ce champ électrique, les ions migrent et participent au transport à travers l'électrolyte. Les cations migrent vers la cathode alors que les anions se dirigent vers l'anode. Il est possible de définir la collaboration de chaque ion au courant. Pour un ion i , le nombre de transport t_i est défini comme le rapport de la conductivité partielle de l'espèce ionique i sur la conductivité de l'électrolyte :

$$t_i = \frac{\kappa_i}{\kappa} = \frac{z_i u_i C_i}{\sum z_j u_j C_j} = \frac{\lambda_i C_i}{\sum \lambda_j C_j} \quad (\text{II.13})$$

Avec : κ, κ_i : les conductivités respectives de l'électrolyte et de l'espèce ionique i (en $S.cm$),

z : la charge de l'ion,

u : la mobilité de l'ion ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$),

C : concentration de l'espèce ($mol.cm^{-3}$),

λ : conductivité équivalente de l'espèce ($\Omega^{-1}.cm^2$).

Un ion transporte d'autant plus de charge qu'il est mobile (et concentré). Généralement, les conditions expérimentales sont définies dans le but de négliger le transport par migration des espèces électroactives. L'ajout d'un électrolyte support suffisamment concentré permet de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution. Ce sont les ions provenant de l'électrolyte support qui interviennent principalement dans l'établissement d'un courant ionique dans la solution. Les espèces électroactives sont alors essentiellement soumises au transport par diffusion et par convection.

II.1.1.4.2 La diffusion et la convection

Les réactions électrochimiques ayant lieu au niveau de l'électrode engendrent une modification de

la composition locale de l'électrolyte. La consommation et la production d'espèces aux électrodes provoquent l'apparition de gradients de concentration. Au voisinage de l'électrode se produit un appauvrissement ou une accumulation en certaines espèces. Ceci est dû aux réactions électrochimiques qui forment ou consomment des espèces et à la migration qui emporte ou apporte des ions. Le gradient de concentration entre le coeur de la solution et le voisinage de l'électrode entraîne l'existence de flux de diffusion. La diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de la concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps. La première loi de Fick permet d'effectuer le bilan de matière sur un plan parallèle à la surface de l'électrode et situé à une distance x de celle-ci :

$$\Phi = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} \bigg|_{x=0} \quad (\text{II.14})$$

Avec : Φ : le flux de l'espèce (en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$),

D : le coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

C : la concentration de l'espèce en solution (mol.cm^{-3}).

A l'interface électrode-électrolyte, la conversion Ox/Red s'accompagne d'un courant de conduction électrique :

$$-D \left(\frac{\partial C(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{j}{nF} \quad (\text{II.15})$$

La seconde loi de Fick permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce considérée dans l'espace et dans le temps :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial^2 x} \quad (\text{II.16})$$

La résolution des équations de Fick en régime stationnaire ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) conduit à l'expression de la densité de courant :

$$j = -nF\Phi = -\frac{nFD}{\delta}(C_{sol} - C_{elec}) \quad (\text{II.17})$$

Cette expression conduit à définir la densité de courant limite de diffusion correspondant à un flux maximal de matière en régime stationnaire ($C_{elec} = 0$), conduisant à la relation de Levich :

$$j_{lim} = -\frac{nFD}{\delta}C_{sol} \quad (\text{II.18})$$

En régime stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion peut être directement reliée à la vitesse de rotation de l'électrode par la relation :

$$\delta = 1.62\nu^{\frac{1}{6}}D^{\frac{1}{3}}\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.19})$$

Avec : ω : la vitesse de rotation (en rad.s^{-1}),

ν : la viscosité cinématique du milieu ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Cette expression est valide seulement dans le cas où les hypothèses suivantes sont respectées :

- Le régime d'écoulement du fluide doit être laminaire. L'écoulement est laminaire pour des valeurs du nombre de Reynolds $R_e = \frac{r^2\omega}{\nu}$ inférieures à 10^4 ou 10^5 , avec r le rayon extérieur du corps de l'électrode gaine comprise [57].
- La dimension de l'électrode doit être suffisamment petite par rapport aux dimensions de la cellule d'électrolyse afin que l'écoulement ne soit pas perturbé par les parois de la cellule.

L'expression du courant limite devient donc $j_{lim} = -0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C_{sol}$, correspondant au courant maximal permis par le transport de matière.

En absence de convection, c'est-à-dire lorsque l'électrode est fixe et que l'électrolyte est au repos, un régime stationnaire ne peut s'établir. Le seul phénomène qui entre en jeu pour le transport de matière est alors la diffusion naturelle. Pour résoudre les équations en régime non stationnaire, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites, ainsi :

- à $t = 0$, l'électrolyse n'étant pas commencée, $C(x, 0) = C_{sol}$
- La condition semi-infinie exprime qu'il n'y a pas de perturbations dues à l'expérience à proximité de l'électrode, soit $\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C_{sol}$.

La résolution des équations de Fick fournissent donc la variation de la concentration de l'espèce électroactive dans l'espace et dans le temps par :

$$C(x, t) = C_{sol} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{II.20})$$

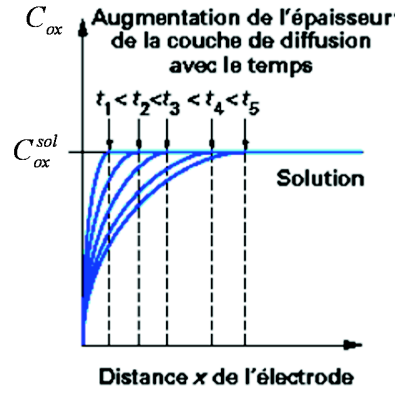


FIGURE II.5 – Profil de concentration dans le cas d'une réduction. [58]

L'application d'une surtension conduit à un régime de diffusion où le gradient de concentration s'établit dans la couche de diffusion dont l'épaisseur augmente au cours du temps (figure II.5). Cette épaisseur est déterminé par la relation suivante :

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (\text{II.21})$$

La densité de courant dans ce cas est exprimé par la relation de Cottrell :

$$j = \frac{n F D^{\frac{1}{2}} C}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{II.22})$$

II.1.1.5 Le transfert de charge

Il a été défini précédemment que la cinétique d'une réaction électrochimique dépend du transfert de matière et du transfert de charge. Ce transfert de charge peut être exprimé par une relation mettant en jeu le courant ainsi que la vitesse de la réaction :

$$i = n F S (v_a - v_c) \quad (\text{II.23})$$

v_a et v_c dans cette équation représentent les vitesses des réactions anodique et cathodique.

Les vitesses des réactions sont proportionnelles aux concentrations des espèces :

$$v_a = k_a C_a \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{RT}\right) \quad (\text{II.24})$$

$$v_c = k_c C_c \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right) \quad (\text{II.25})$$

Où k_a et k_c sont des constantes,

C_a et C_c les concentrations des réactifs,

ΔG_a et ΔG_c les variations d'énergie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique.

Les constantes k_a et k_c sont exprimées selon une loi d'Arrhénius caractérisée par l'énergie libre ΔG donnant donc $k = k^0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$ avec $\Delta G = nFE_{ox/red}^0$. Les vitesses deviennent donc :

$$v_a = k_a C_a(0, t) = k^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}(E - E^0)\right) C_a(0, t) \quad (\text{II.26})$$

$$v_c = k_c C_c(0, t) = k^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n F}{RT}(E - E^0)\right) C_c(0, t) \quad (\text{II.27})$$

Où k^0 est la constante de vitesse standard de la réaction (en $cm.s^{-1}$),

α est le coefficient de transfert de charge.

En supposant que le système est limité par le transfert de charge, les expressions des densités de courant sont données par :

$$j_a = nFv_a = nFSk \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}(E - E^0)\right) C_a(0, t) \quad (\text{II.28})$$

$$j_c = -nFv_c = -nFk^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n F}{RT}(E - E^0)\right) C_c(0, t) \quad (\text{II.29})$$

La densité de courant total s'exprime par la somme des deux contributions précédentes. A l'équilibre, $j_a = -j_c = j_0$ dont l'expression est :

$$j_0 = nFk^0 C_a^\alpha C_c^{1-\alpha} \quad (\text{II.30})$$

Cette valeur j_0 correspond à la densité de courant d'échange.

La densité de courant en fonction de la surtension d'électrode, est donc donnée par la relation de Butler-Volmer en supposant que le système est limité uniquement par le transfert de charge.

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (\text{II.31})$$

Suivant les valeurs de surtensions appliquées, plusieurs cas sont à prendre en compte. En se limitant à un domaine restreint autour du potentiel d'équilibre, la densité de courant varie de façon linéaire. L'équation de Butler-Volmer peut donc être approximée par :

$$j = -j_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad (\text{II.32})$$

Dans ces conditions, l'expression de la relation de transfert de charge est analogue à la loi d'Ohm. Le transfert de charge équivaut donc à une résistance appelée "résistance de transfert de charge" dont la valeur est :

$$R_c = \frac{RT}{j_0 n F S} \quad (\text{II.33})$$

Plus loin de l'équilibre, c'est-à-dire, pour des valeurs de surtensions élevées, la loi de Butler-Volmer peut se simplifier et être ramenée à la loi de Tafel. Dans les relations II.28 et II.29 permettent de définir des coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.34})$$

et

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} \quad (\text{II.35})$$

Pour ces valeurs, la relations II.31 donne :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{j_a}{j_0} \quad (\text{II.36})$$

et

$$\eta_c = \beta_c \ln \frac{j_c}{j_0} \quad (\text{II.37})$$

Soit encore pour la branche anodique : $\log(j_a) = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log(j_0)$ et, pour la branche cathodique : $\log(j_c) = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log(j_0)$. Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (figure II.6). Le tracé de ces droites permet de déterminer graphiquement la densité de courant d'échange par

extrapolation des droites anodique et cathodique. La pente des droites obtenues permet le calcul du coefficient de transfert de charges α .

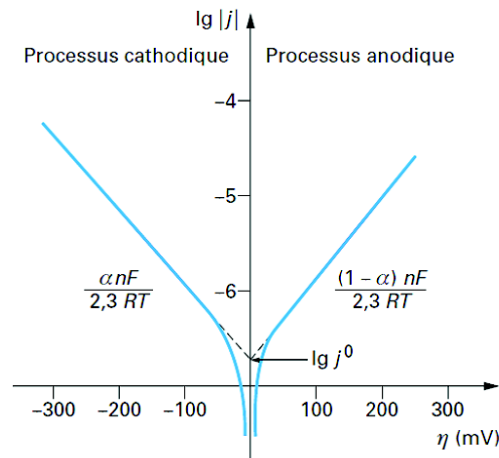


FIGURE II.6 – Approximation logarithmique loin du potentiel d'équilibre. [58]

II.1.1.6 Mécanisme de croissance du dépôt

Le mécanisme de réduction avec dépôt métallique décrit par la réaction $M^{n+} + ne^- \rightarrow M \downarrow$ se décompose en plusieurs étapes [57] :

- le transport des ions (cations métalliques M^{n+}) de l'électrolyte vers la surface de l'électrode
- le transfert de charge total ou partiel. Il y a alors formation d'adions par la réaction $M^{n+} + ze^- \rightarrow M_{ad}^{(n-z)}$
- les adions diffusent à la surface vers les marches atomiques qui sont des sites privilégiés de croissance. Les adions vont s'intégrer au système cristallin et permettre la croissance d'une couche cristalline $M_{ad}^{(n-z)+} + (n-z)e^- \rightarrow M_{cristal}$. Le processus d'électrocristallisation fait intervenir deux phénomènes fondamentaux :
 - tout d'abord la croissance de cristaux existant par addition d'atomes de métal, en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place sur des sites favorables.
 - d'autre part la nucléation qui consiste à former de nouveaux cristaux à partir de germes produits spontanément à la surface, indépendamment des cristaux déjà présents.

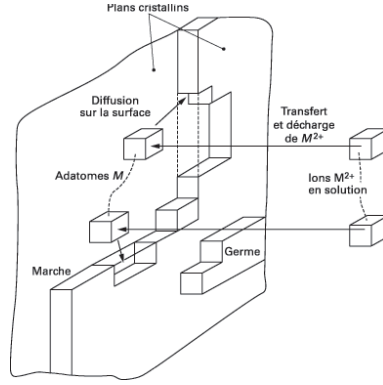


FIGURE II.7 – Étapes de formation du dépôt. [59]

La figure II.7 représente un schéma des mécanismes de la croissance cristalline.

Dans le processus d'électrocristallisation, la croissance dépend de la sursaturation à l'électrode. La sursaturation est définie comme le rapport :

$$s = \frac{C_{ad} - C_{ad}^0}{C_{ad}^0} \quad (\text{II.38})$$

Avec : C_{ad}^0 : la concentration superficielle en adions à l'équilibre,

C_{ad} : la concentration superficielle en adions hors équilibre (application de la surtension η).

Le rapport de sursaturation est défini par : $\alpha = \frac{C_{ad}}{C_{ad}^0}$.

En fonction de la surtension appliquée à l'électrode, le dépôt peut croître suivant différents mécanismes :

- pour de faibles surtensions, le dépôt s'effectue par croissance à partir de défauts (marches, dislocations) à la surface du substrat.
- pour de plus fortes surtensions, la croissance entraîne le remplissage de la marche et la création de nouveaux sites (croissance 2D). La nucléation de germes bidimensionnels apparaît avec une croissance couche par couche.
- pour d'encore plus fortes surtensions, des germes tridimensionnels (3D) sont formés et vont engendrer la croissance d'un dépôt métallique. Le nombre de germes étant lié à la surtension, plus celle-ci est importante, plus le dépôt tend à présenter une structure à grains fins.

II.2 Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.2.1 Cellule électrochimique

Le montage utilisé dans le cadre de ces études est un montage constitué d'une cellule, contenant l'électrolyte étudié, dans laquelle sont plongées trois électrodes auxquelles un potentiostat est relié. Ces trois électrodes sont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode ou encore électrode auxiliaire.

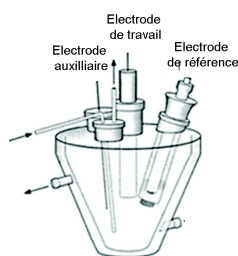


FIGURE II.8 – Cellule électrochimique.

II.2.1.1 Principe de fonctionnement

La cellule à trois électrodes est le type de montage le plus couramment utilisé dans le cadre d'analyses électrochimiques. Un potentiostat/galvanostat sert de générateur pour appliquer soit une tension entre l'électrode de travail et la référence soit un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. [60] La surface de l'électrode de travail est le siège de réactions que l'on souhaite analyser tant du point de vue thermodynamique que cinétique. Une électrode de référence est utilisée pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Ce type de montage a été utilisé pour étudier le comportement électrochimique des différents électrolytes.

II.2.1.2 Électrode de travail

L'électrode de travail est une électrode tournante mue par un moteur, lui même piloté par un module de gestion autorisant une vitesse de rotation maximale de 5000 tours/min. La partie inférieure était composée d'une tige filetée permettant la fixation d'embouts de natures différentes.

Deux types d'embouts différents ont été utilisés dans le cadre de ces travaux. Un premier embout comprenant un disque de platine d'une surface de 0.03 cm^2 a été employé pour effectuer des analyses électrochimiques des différents bains. Le second embout est un support permettant l'utilisation dans la cellule électrochimique d'échantillons provenant de plaquettes de silicium permettant de miner

les conditions de dépôt d'un équipement industriel. La surface active en contact avec l'électrolyte est de l'ordre de 1 cm^2 .

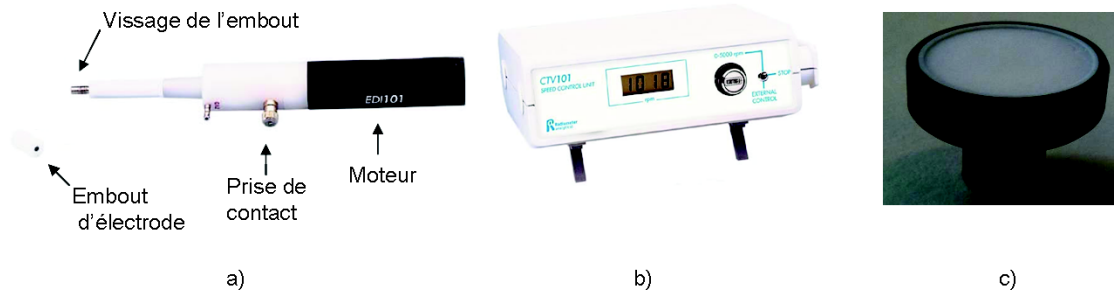


FIGURE II.9 – (a) Électrode tournante EDI 101 et embout en platine, (b) unité de contrôle de la vitesse de rotation, (c) porte échantillon.

II.2.1.3 Électrodes de référence et auxiliaire

L'électrode de référence doit être placée à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique.[59] De nombreux couples rédox peuvent servir de référence, pourvu que leur réaction de transfert soit suffisamment rapide pour conserver l'équilibre thermodynamique en toutes conditions et ne pas risquer de voir leur potentiel d'oxydo-réduction dépendre d'effets cinétiques. Le couple H^+/H_2 est par convention placé à l'origine de l'échelle de potentiel : il est utilisé comme potentiel standard. La valeur de potentiel 0 V associée correspond aux conditions standards de pression (1atm) et de température (25°C). L'électrode de référence utilisée dans le cadre de cette étude est une électrode de calomel saturée en KCl (figure II.10). Cette électrode est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée, correspondant à $Hg | Hg_2Cl_2 | Cl^-$. Lorsque le KCl est saturé, le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH) à 25°C est $E_{ECS/ENH} = 241 \text{ mV}/ENH$ [61].

Pendant les mesures, un pont électrolytique, aussi appelé allonge de protection, permet d'éviter toute contamination de l'électrode de référence par l'électrolyte et réciproquement (figure II.10). Cette allonge est constituée d'un tube en verre terminé par un matériau poreux très fin. Elle contient une solution dont la composition est proche de celle de l'électrolyte utilisé.

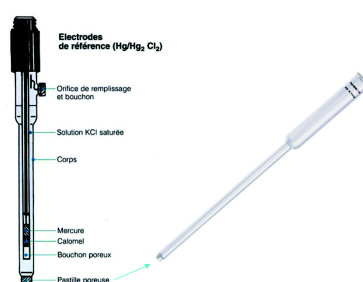


FIGURE II.10 – Électrode de référence au calomel saturé et allonge de protection.

II.2.2 Méthodes électrochimiques d'analyse

II.2.2.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique qui permet de connaître le comportement rédox d'un système ainsi que la cinétique de la réaction électrochimique. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction de la différence de potentiel variable imposée par rapport à l'électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final) avec une vitesse de balayage v .

La caractéristique de $I(E)$ aller peut être différente de la caractéristique retour du fait de la concentration en espèces électroactives à l'interface électrode/électrolyte et, par conséquent, d'une modification de composition de la couche limite de diffusion.

Un exemple de voltampérogramme typique des électrolytes de cuivre est donné dans la figure II.11.

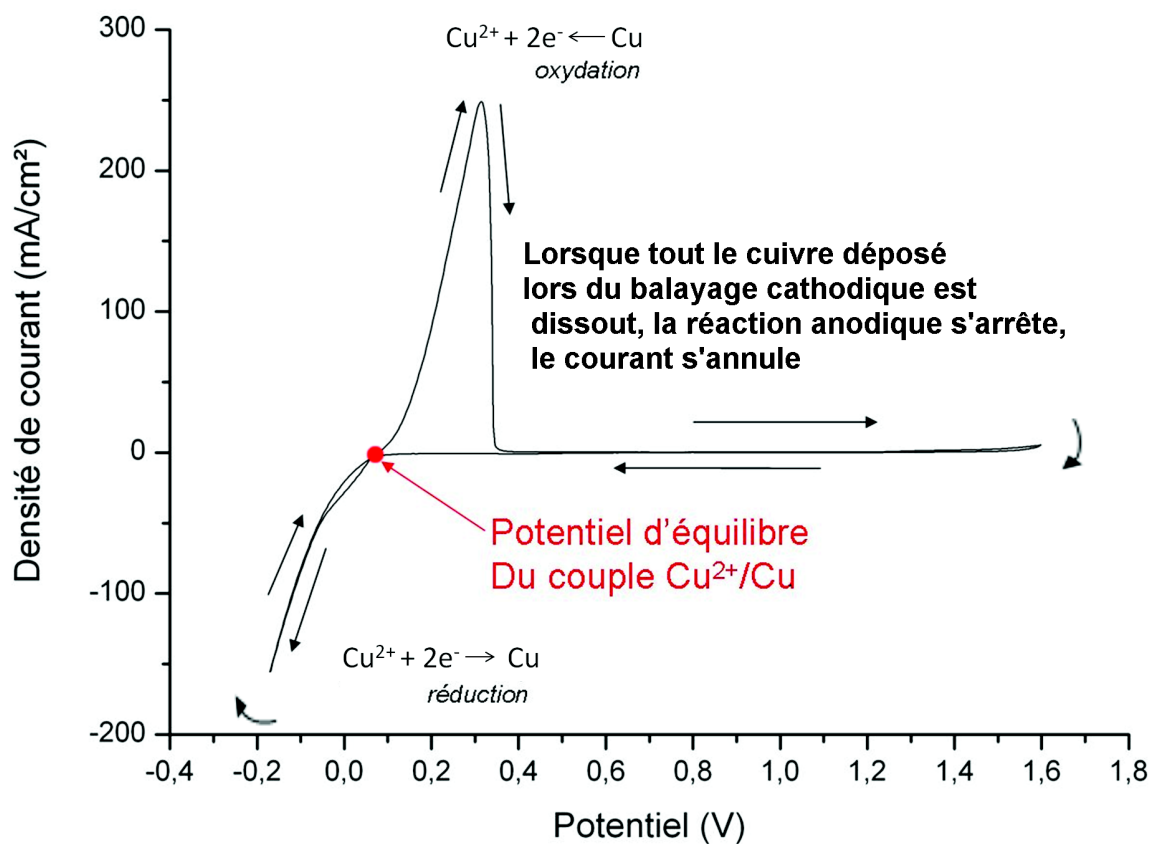


FIGURE II.11 – Exemple de voltampérogramme correspondant à un électrolyte à base de sulfate de cuivre.

Compte-tenu des modifications de composition de la couche limite de diffusion, la forme du voltampérogramme retour dépend du potentiel d'inversion. L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et emplacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, permet ainsi de distinguer les différents systèmes électrochimiques (lent, rapide, quasi-rapide), ainsi que la réversibilité des réactions mises en oeuvre. Tous ces aspects seront abordés plus en détails dans la suite du manuscrit.

II.2.2.2 Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à appliquer un courant constant à l'électrode de travail et à analyser l'évolution de son potentiel au cours du temps. Les courbes $E = f(t)$ sont appelées chronopotentiogrammes. Cette technique d'analyse électrochimique est largement utilisée pour étudier la

nature des réactions et la cinétique des dépôts.

II.3 Dispositifs et protocoles expérimentaux à l'échelle industrielle

II.3.1 Équipement industriel de dépôt électrolytique de cuivre

L'équipement utilisé afin de mener à bien cette étude sur la métallisation des TSVs est un appareil commercialisé par la société Applied Materials sous le nom de RAIDER ECD (figure II.12) :

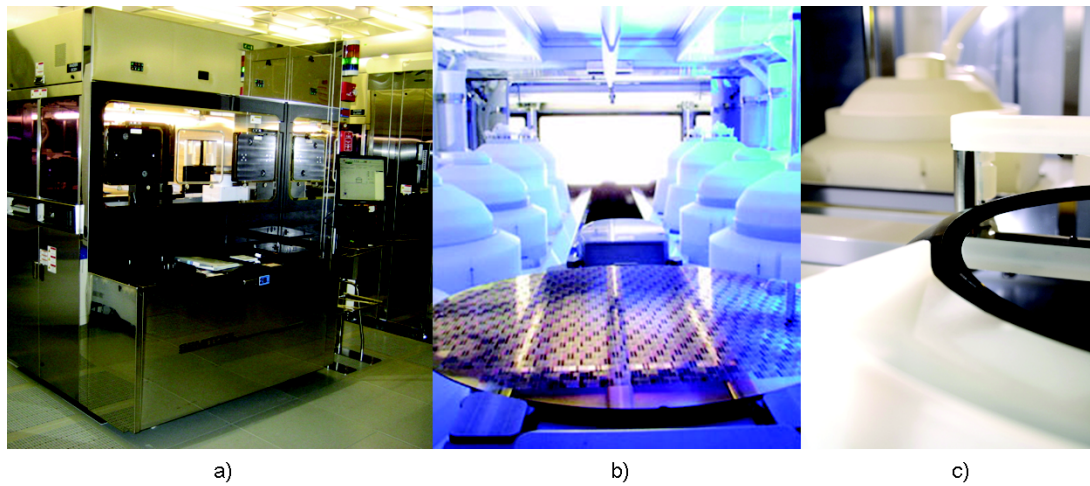


FIGURE II.12 – Équipement industriel de dépôt électrolytique de cuivre, Raider ECD (source AMAT) ; (a) vue d'ensemble, (b) plaque 300mm de diamètre sur un robot permettant le transfert d'une plaque entre différentes chambres et (c) vue intérieure de l'équipement.

Cet équipement permet de réaliser des dépôts sur des substrats de silicium de 200mm et 300mm de diamètre. Il est composé de 7 chambres permettant d'accomplir toutes les étapes liées aux dépôts électrolytiques de cuivre (figure II.13).

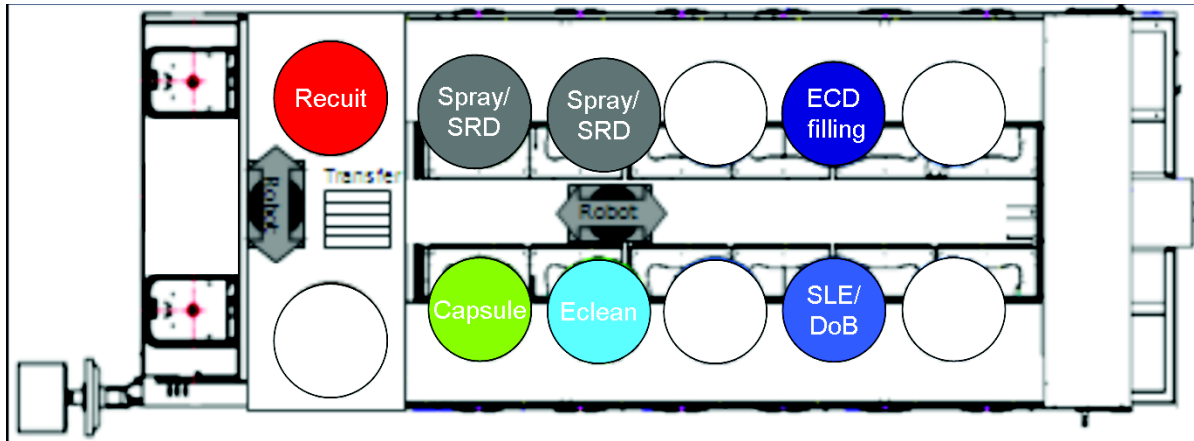


FIGURE II.13 – Configuration de l'équipement industriel Raider ECD utilisé pour le dépôt de cuivre.

L'équipement est pourvu de deux robots mobiles assurant l'insertion des plaques dans l'équipement à partir d'une cassette de stockage ainsi que leur transfert entre les chambres.

À l'entrée de l'équipement est placée une station de stockage qui permet le changement/déchargement des plaques et l'attente de leur entrée dans une chambre.

La réalisation du dépôt électrolytique fait intervenir plusieurs chambres suivant les étapes que le substrat doit subir. En premier lieu, la plaque de silicium reçoit un prétraitement dans une chambre spray avant la réalisation de l'électrolyse. Puis, dans le cas d'un substrat sur lequel une couche d'accroche a été réalisée au préalable par CVD ou iPVD, seule la chambre "ECD filling" est sollicitée pour l'étape de remplissage des structures. Pour une plaque ayant en surface une barrière métallique ou une fine couche métallique, la séquence de métallisation démarre par un passage dans la chambre "Eclean", suivi de la chambre "SLE/DoB" pour le dépôt ou la réparation d'une couche d'accroche, avant l'étape de remplissage dans la chambre "ECD filling". À l'issue de ces étapes, la plaque est nettoyée, rincée et séchée dans la capsule (300 mm) ou dans une chambre spray (200 mm)

Les différentes chambres présentes ainsi que leurs fonctions vont être décrites plus en détails dans les paragraphes suivants.

II.3.1.1 Chambres de prétraitement/post-traitement

II.3.1.1.1 Chambre de prétraitement (chambre spray)

En premier lieu, tout substrat sur lequel des TSVs sont gravés est mouillé dans l'une des chambres spray (200mm ou 300mm). Le substrat se trouve en rotation et est mouillé par un spray d'eau,

cette eau se propage sur la plaque et pénètre au sein des vias. La présence d'eau à l'intérieur des structures est nécessaire pour permettre la pénétration des électrolytes dans les vias et assurer une efficacité optimale.

Les chambres spray (Spin Rinse Dry) permettent également le rinçage et le séchage des plaques après les différents procédés d'électrolyse. Cette opération permet de s'assurer qu'il n'y ait plus aucune trace de chimie sur les plaques après le dépôt de cuivre.

II.3.1.1.2 Chambre de post-traitement (capsule)

Une chambre appelée Capsule est dédiée à la décontamination de la face arrière et au détouillage de la face avant des substrats de 300 mm de diamètre après l'étape de remplissage. Cette chambre contient une solution de DSPM (Diluted Sulfuric Peroxyde Mixture), c'est-à-dire un mélange d'acide sulfurique (10%), de peroxyde d'hydrogène (30%) et d'eau désionisée (60%). L'application de cette solution engendre la gravure du surplus de cuivre en bord de plaque sur environ 3mm et permet de s'affranchir des problèmes de contamination métallique en face arrière. Cette étape est indispensable car le cuivre est un matériau contaminant pour certains composants en silicium; toute contamination fortuite d'autres équipements par des résidus métalliques est par conséquent à proscrire. Dans la même chambre, le substrat est ensuite rincé à l'eau déionisée sur les deux faces, puis séché sous atmosphère d'azote.

II.3.1.2 Les chambres de dépôt

L'équipement industriel utilisé tout au long de ces travaux est pourvu de plusieurs chambres de dépôt issues de différentes évolutions.

Le premier modèle de chambre est une chambre appelée CFD2 (Computational Fluid Dynamics reactor) initialement conçue pour le remplissage par le cuivre de structures damascènes (figure II.14). Deux chambres de cette génération sont présentes dans l'équipement; elles sont utilisées pour la désoxydation de la surface de la barrière à la diffusion du cuivre (Eclean) et pour la réalisation par dépôt électrolytique d'une couche d'accroche en cuivre (SLE/DoB).

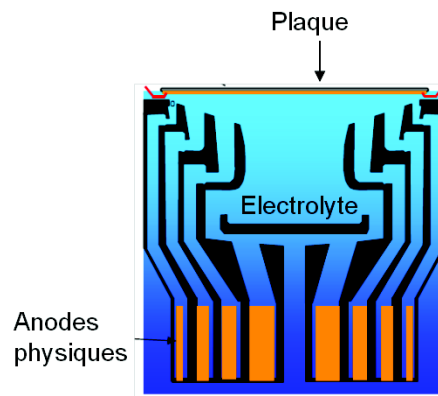


FIGURE II.14 – Vue en coupe d'une chambre de dépôt de cuivre CFD2.

Cette chambre est conçue de manière à parfaitement contrôler l'uniformité du dépôt à l'échelle de la plaque. Elle est composée de quatre anodes en platine concentriques reliées chacune à une source de courant indépendante (figure II.14). Cela permet d'optimiser la répartition des courants durant le procédé électrolytique. Chaque anode génère un champ électrique dont les équipotentiels sont de forme pseudo sphériques. Les champs électriques s'additionnant, les équipotentiels résultantes deviennent quasi horizontales au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface de la plaque de silicium.

Sous la chambre se trouve un réservoir contenant l'électrolyte (44 litres), qui est maintenu en recirculation constante dans la chambre. Un anneau circulaire en platine recouvert ou non d'un joint en plastique constitué de 120 pointes de contacts, espacées de 0,5 cm, assure l'acheminement du courant jusqu'à la plaque de silicium à métalliser. Les pointes de contact peuvent être isolées du bain au moyen d'un joint en polymère.

Un second modèle de chambre d'électrolyse utilisé pour pour le remplissage de TSVs est le CFD3. Cette chambre est une évolution de la chambre CFD2 précédemment décrite. En premier lieu la conception de la chambre a été revue afin de la rendre plus compacte et d'améliorer les performances de remplissage. Les anodes en platine ont été remplacées par des anodes solubles à tiroirs en granulats de cuivre afin de faciliter les interventions de maintenance. La chambre CFD3 existe en deux versions : CFD3 et CFD3M, M faisant référence à une membrane. En effet, dans le cas de CFD3M, une membrane sépare le compartiment des anodes de celui de la cathode afin que les additifs qui sont des éléments organiques ne soient pas en contact permanent avec les anodes et ne se consomment pas en période d'inactivité de la chambre.

La dernière évolution de ce type de chambre est appelée RAPTOR (figure II.15) spécialement conçue pour le remplissage de TSVs. Outre la révision de la conception de la chambre, l'ajout de palettes mobiles qui s'agitent à proximité de la surface du substrat permet d'augmenter le transport

par convection des espèces au sein des structures.

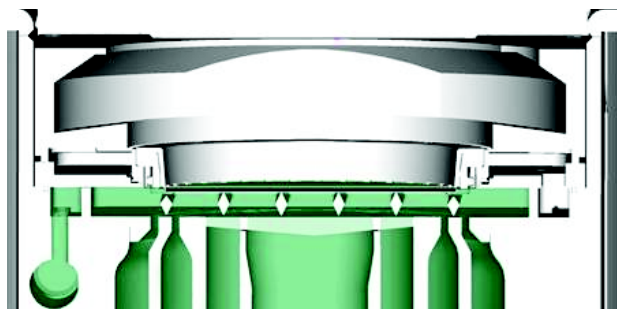


FIGURE II.15 – Vue en coupe de la chambre de dépôt de cuivre de type RAPTOR (source AMAT).

II.3.1.3 Description du procédé

Le procédé électrolytique de dépôt de cuivre qui se déroule au sein d'une des chambres présentées précédemment est réalisé en plusieurs étapes. La plaque est tout d'abord déposée sur son support en position ouverte. L'anneau permettant le contact électrique s'approche et maintient la plaque en position. Celle-ci est ensuite immergée, ce processus est réalisé sous polarisation ou non et sous rotation à 110 tours/min. Le dépôt de cuivre peut commencer en maintenant une rotation de 110 tours/min. Le dépôt est réalisé en régime galvanostatique en répartissant le courant sur les quatre anodes concentriques. Le logiciel de gestion du générateur de courant permet d'appliquer différentes formes de courant, les principales utilisées dans le cadre du remplissage sont le "pulse-reverse" et le courant continu avec augmentation progressive par paliers de la densité de courant. Les protocoles seront plus largement décrits dans les chapitres suivants. Après l'étape de dépôt, la tête de la chambre se soulève afin d'extraire la plaque de l'électrolyte ce qui permet l'évacuation de la chimie présente sur la plaque. Cette étape est réalisée avec une vitesse de rotation plus élevée, 500 tours/min. Ensuite, une étape de rinçage in situ a lieu dans la même chambre par envoi d'un jet d'eau déionisée avec une rotation de 350 tours/min. A la fin de cette étape, le substrat est enfin prêt pour la sortie de la chambre de dépôt.

II.3.2 Dépôt de la barrière métallique et de la couche d'accroche

Les couches barrières étant sensibles à l'oxygène de l'air, leur dépôt est généralement immédiatement suivi de celui de la couche d'accroche en cuivre, sans remise à l'air de la plaque, dans le même équipement.

Dans cette étude, deux équipements ont été utilisés, qui permettent de déposer deux empilements barrière/couche d'accroche différents.

II.3.2.1 Description du procédé du CEA-LETI

Dans l'environnement salle blanche du CEA-LETI, la solution retenue est le dépôt de la barrière de nitrure de titane par CVD à base d'une source organométallique : le Tétrakis(DiMethylAmino)Titanium(II) (TDMAT). Les dépôts obtenus par cette technique conduisent à une structure nanocristallisée, ce qui lui confère d'excellentes propriétés barrière.[20] Les dépôts de TiN ont été réalisés au sein d'un équipement de type ENDURA 5500 de la société Applied Materials. Grâce aux différentes chambres de dépôt présentes au sein de l'équipement, il est possible de déposer la barrière métallique ainsi que la couche d'accroche en cuivre, le tout sans remise à l'air du substrat. Celle-ci peut être réalisée par PVD dans le cas de l'étude de la restauration de la continuité de la couche d'accroche. Dans le cas de l'étude du remplissage de structures, c'est une couche d'accroche réalisée en deux temps : d'abord par PVD pour permettre une forte adhérence du cuivre sur TiN puis par CVD afin d'assurer la conformité du dépôt au sein des TSVs.

II.3.2.2 Procédé de STMicroelectronics

La barrière métallique à la diffusion du cuivre choisie par la société STMicroelectronics est la bi-couche TaN/Ta, réalisée par iPVD (PVD assistée avec un plasma). Ces dépôts sont réalisés dans un équipement de type Endura xT 300 de la société Applied Materials. Cet équipement permet la réalisation de dépôt pour des plaques de silicium de 200 mm et 300 mm de diamètre. L'utilisation du plasma permet la repulvérisation du matériau déposé sur les flancs des motifs de façon à améliorer sa conformité.

Cet équipement est également équipé d'une chambre permettant la réalisation de la couche d'accroche en cuivre par PVD sans remise à l'air de la plaque de silicium.

II.4 Description et préparation des échantillons

II.4.1 Description

Plusieurs types d'échantillons ont été utilisés au cours de ces travaux. Des échantillons plans ont permis l'étude cristallographique et l'influence des additifs alors que d'autres constitués de TSV ont permis la mise au point des procédés de remplissage. Les différents échantillons sont décrits précisément dans les tableaux II.2 et II.3.

Echantillons						
Type d'échantillons	Plans			Structurés		
	Coupons			Wafers	Coupons	Wafers
Dimension des TSVs	Diamètre			3 ou 5 μm	3 μm	40 ou 60 μm
	Profondeur			17 μm	17 μm	120 μm
Empilement		Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (CVD 20 nm) / Cu (PVD 50 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TaN/Ta (PVD 25 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (CVD 20 nm) / Cu (PVD 50 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (CVD 20 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (PVD 300 nm) / Ti (PVD 100 nm) / Cu (PVD 1 μm)
Objectifs	Etude de la nucléation de cuivre et analyse des propriétés du cuivre			Etude de la conformité des dépôts dans les TSVs		

TABLE II.2 – Récapitulatif des échantillons utilisés pour le dépôt de la couche d'accroche.

		Echantillons		
Type d'échantillons		Plans	Structurés	
		Coupons	Wafers	
Dimension des TSVs	Diamètre		3 ou 5 μm	10 μm
	Profondeur		17 ou 30 μm	100 μm
Empilement		Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (CVD 20 nm) / Cu (PVD 50 nm + CVD 150 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / TiN (CVD 20 nm) / Cu (PVD 50 nm + CVD 150 nm)	Si / SiO ₂ (CVD 400 nm) / Ta (PVD 100 nm) / Cu (PVD 1,2 μm)
Objectifs		Analyses des propriétés du film de cuivre (AFM, DRX)	Etude des performances des électrolytes	

TABLE II.3 – Récapitulatif des échantillons utilisés pour l'étude du remplissage.

II.4.2 Préparation

Les échantillons plans n'ont pas eu à subir de préparation particulière pour leur caractérisation. En revanche, les échantillons constitués de TSV ont dû subir une préparation pour leur observation. En effet, afin d'évaluer le remplissage après dépôt ECD, chaque échantillon a été observé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) après clivage et préparation par une coupe FIB (Focused Ion Beam). Cet appareil permet de couper et de libérer un TSV après remplissage. Un faisceau d'ion localisé sur la surface de l'échantillon permet d'abraser le substrat et de libérer la structure à observer. Dans le cas de vias partiellement remplis, une résine déposée à la tournette, a été appliquée en surface des échantillons afin de préserver le cuivre au-dessus des TSV et aussi pour prévenir un éventuel redépôt de métal au sein des structures sous l'action du faisceau d'ions.

II.5 Présentation des électrolytes

Le dépôt de cuivre est un procédé extrêmement ancien et bien connu, il est appliqué dans de nombreuses industries afin de réaliser des cuivrages par exemple pour assurer une protection contre la corrosion. En résumé, le dépôt électrolytique simple est maîtrisé et peut être réalisé à partir d'une large gamme d'électrolytes aussi bien alcalins qu'acides. Pour les électrolytes basiques, il est possible de citer des électrolytes à base de sels de cyanure, de complexes cupro-cyanurés, de pyrophosphates de cuivre. Ces électrolytes alcalins possèdent la particularité de permettre la

réalisation de dépôts sur des substrats qui se passivent en milieu acide comme l'aluminium, et offrent un bon pouvoir de répartition. Cependant, ils ne permettent pas d'atteindre des densités de courant élevées et présentent l'inconvénient de nuire à l'environnement. Les électrolytes acides sont complémentaires grâce à leur excellente conductivité ionique. Différentes formulations existent à base de sulfates, chlorures et fluoborates ; aujourd'hui les bains à base de sulfates s'imposent même s'ils ne possèdent pas le meilleur pouvoir de répartition. Ils sont faciles à mettre en œuvre et demandent peu de maintenance.[62] Dans le cadre de la métallisation des TSVs, plusieurs électrolytes possédant des spécificités appropriées soit au remplissage, soit au dépôt de la couche d'accroche ont été étudiés.

II.5.1 Electrolyte de désoxydation d'une surface métallique

L'électrolyte utilisé dans le but de rendre un caractère métallique à la barrière de diffusion du cuivre est une solution fournie par la société Rohm&Haas Electronic Materials. Le principal constituant de bain est de l'acide borique H_3BO_3 qui joue le rôle de tampon. Cet électrolyte a été mis au point dans le cadre de collaboration entre les sociétés AMAT et Rohm&Haas ; pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons être plus précis notamment en ce qui concerne les concentrations. L'électrolyte commercial se trouve initialement à un pH proche de 5, celui-ci est porté à une valeur de 9,5 par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium, TMAH 25% ($C_4H_{13}NO$).

II.5.2 Electrolyte de dépôt d'une couche d'accroche en cuivre

Un bain électrolytique de cuivre en milieu complexant a été utilisé pour la réalisation de la couche d'accroche par voie électrolytique. De même que pour l'électrolyte précédent, celui ci est issu d'études conjointement menée par AMAT et Rohm&Haas et est fourni par ce dernier. La composition de cette solution est la suivante :

- Sulfate de cuivre ($CuSO_4$) comme source de cations métalliques Cu^{2+} .
- Ethylènediamine dont le rôle est de complexer les ions cuivriques. Le rapport molaire $CuSO_4 : En$ est de (1 :2)[63].
- Acide borique (H_3BO_3) présent dans l'électrolyte pour jouer un rôle de tampon.

Comme dans le cas précédent, cet électrolyte est maintenu à un pH basique de 9,5 par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium, TMAH 25% ($C_4H_{13}NO$). Nous allons à présent démontrer l'avantage d'utiliser un complexant dans un bain électrolytique de cuivre. En milieu aqueux, les hydroxydes ou oxydes métalliques sont des composés, qui par l'ajustement du pH peuvent précipiter ou se solubiliser. Ce phénomène est toujours présent en raison du caractère particulier de l'anion hydroxyde OH^- .

Thermodynamiquement, le cuivre existe en solution aqueuse sous deux degrés d'oxydation : +I et +II. D'après le diagramme de Pourbaix (voir figure II.2), en milieu acide, Cu(II) est présent sous forme de cation métallique Cu^{2+} . En milieu basique et même dès un pH avoisinant 5, Cu(II) est très peu soluble et peut précipiter sous forme d'oxyde CuO ou d'hydroxyde $Cu(OH)_2$. Ces précipités empêchent toute réaction de dépôt. A présent, il est intéressant d'étudier le même diagramme en présence du complexant utilisé dans l'électrolyte, l'éthylènediamine (figure II.16).

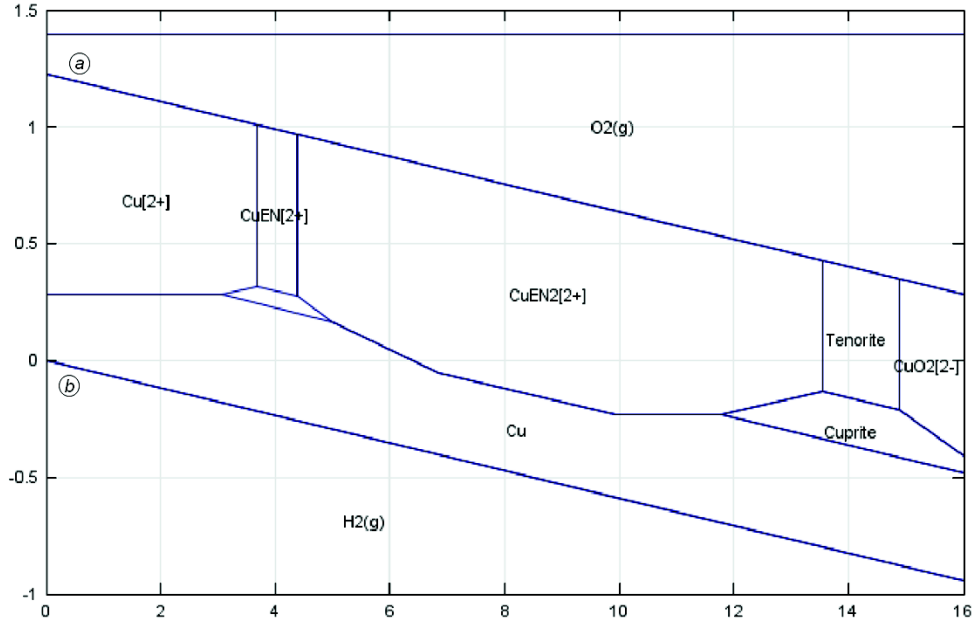
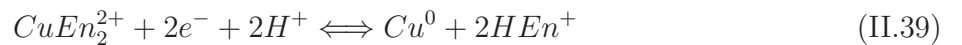


FIGURE II.16 – Diagramme de Pourbaix du cuivre en présence d'éthylènediamine.

Selon le diagramme donné par la figure II.16 (ce diagramme a été obtenu grâce à l'utilisation du logiciel JChess version 2.0), Cu(II) est présent sous formes complexées stables en solution $CuEn^{2+}$ et $CuEn_2^{2+}$. L'ajout du complexant a supprimé la présence des oxydes pour des pH allant de 5,5 à 11.

Pour la valeur de $pH=9,5$, seule l'espèce $CuEn_2^{2+}$ est présente en solution. La réaction de réduction permettant le dépôt du cuivre est la suivante [64][65] :



II.5.3 Electrolyte de remplissage des TSV

Deux électrolytes différents ont été utilisés au cours de la thèse respectivement appelées Gen1 et Gen3. Les deux électrolytes ont une composition similaire, à base d'acide sulfurique, de sulfate de

cuivre et d'ions chlorure. Des additifs organiques sont également présents dans le bain au nombre de trois : un accélérateur, un inhibiteur et un nivelant. Les électrolytes diffèrent par la concentration en acide sulfurique, en ions cuivriques et par la nature et la concentration des additifs.[45, 66, 67] Les données liées aux concentrations des différents constituants étant confidentielles pour l'électrolyte Gen3, ces dernières ne peuvent être fournies.

	Gen1	Gen3
Cu^{2+} (mol/L)	0.95	↗
H_2SO_4 (mol/L)	0.82	↘
Accélérateur (mL/L)	15	↘
Suppresseur (mL/L)	10	↗
Nivelant (mL/L)	3	↗

TABLE II.4 – Composition des deux électrolytes de remplissage.

II.6 Conclusions

Dans ce chapitre, les étapes technologiques permettant la réalisation des échantillons étudiés dans le cadre de ces travaux ont été décrits. Les phénomènes mis en jeu pour le dépôt électrolytique de cuivre ont été présentés ainsi que les différents électrolytes utilisés. Les protocoles expérimentaux ont été explicités, aussi bien pour l'étude fondamentale en cellule de laboratoire que pour les dépôts en équipement industriel.

Dans la suite de cette étude, les dépôts de cuivre pour la réalisation d'une couche d'accroche et pour le remplissage de TSV vont être développés et analysés pour différentes configurations de TSV. Les mécanismes impactant ces réalisations vont également être abordés.

Étude du procédé de remplissage

III.1 Introduction	67
III.2 Remplissage de TSVs de haute densité	67
III.2.1 Description du procédé	67
III.2.2 Optimisation du procédé de remplissage	69
III.2.3 Application à des TSVs de facteur de forme 10	71
III.3 Remplissage de TSVs middle	73
III.3.1 Adaptation du procédé	73
III.3.2 Modélisation du transport dans les TSVs	73
III.3.3 Procédé utilisant un électrolyte de nouvelle génération	79
III.4 Étude du mécanisme d'action des additifs	82
III.4.1 Utilisation des méthodes électrochimiques d'analyses	82
III.4.2 Electrolytes sans additif	83
III.4.3 Effet de l'accélérateur	88
III.4.4 Mécanisme d'action de l'inhibiteur	90
III.4.5 Action combinée de l'inhibiteur et de l'accélérateur	97
III.4.6 Composition et microstructure du cuivre dans les motifs (électrolyte Gen3 à 3 additifs)	101
III.5 Conclusion	106

III.1 Introduction

Comme précisé dans le chapitre 2, deux électrolytes de remplissage (Gen1 et Gen3) provenant de deux fournisseurs étaient à disposition pour cette étude. Ces deux électrolytes diffèrent principalement par la nature des différents additifs. Dans ce chapitre, les performances de remplissage de ces deux solutions vont être examinées et optimisées afin d'obtenir une croissance superconforme. Dans un second temps, et dans le but de comprendre les différences observées sur le remplissage, l'effet des additifs présents dans les deux solutions sur la cinétique électrochimique mais aussi sur les propriétés des couches déposées sera étudié.

III.2 Remplissage de TSVs de haute densité

Les TSVs dit haute densité sont des vias dont le facteur de forme est compris entre 5 :1 et 10 :1 avec un diamètre allant de 2 μm à 5 μm et une profondeur de 17 μm ou 30 μm . L'avantage de ce type de structures est que, sur une même plaque, les différents types de diamètres de TSVs sont présents, ce qui permet d'étudier plusieurs facteurs de forme simultanément.

III.2.1 Description du procédé

Dans cette étude, l'électrolyte Gen1 a exclusivement été utilisé. Le procédé recommandé pour le remplissage de ce type de structures avec cet électrolyte repose sur la forme de courant dite "pulse-reverse", consistant en une alternance de pulses cathodiques et anodiques (figure III.1). Les pulses cathodiques permettent la réalisation du dépôt alors que les pulses anodiques permettent la gravure d'une partie du dépôt.

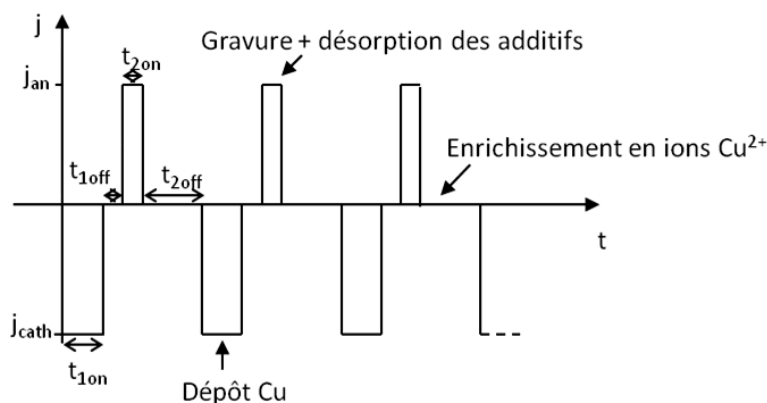


FIGURE III.1 – Forme de signal en pulse reverse

Les valeurs des intensités sont choisies de manière à conserver une vitesse de dépôt convenable, puisque la densité de courant moyenne est donnée par :

$$j_{moy} = \frac{j_{cath}t_{1on} + j_{an}t_{2on}}{t_{1on} + t_{1off} + t_{2on} + t_{2off}} \quad (III.1)$$

Dans le cas des TSVs, cette approche revêt un double intérêt :

- elle permet de réapprovisionner, dans les phases de repos (t_{1off} et t_{2off}) et durant le pic courant anodique, l'intérieur de la cavité en ions cuivriques et en additifs,
- l'étape de gravure doit préférentiellement graver les coins à l'entrée du via (effet de pointe), permettant théoriquement de retarder la fermeture en haut du motif.

Cependant, les différentes durées doivent idéalement être ajustées afin de correspondre aux durées caractéristiques des phénomènes de transport de matière mis en jeu (consommation et réapprovisionnement des ions cuivriques).

La figure III.2 montre la vue en coupe de différentes tailles de TSVs remplies selon les recommandations initiales du fournisseur. Pour les deux tailles, un profil similaire de remplissage est observé avec une cavité en fond de via : le régime de dépôt est clairement sous-conforme.

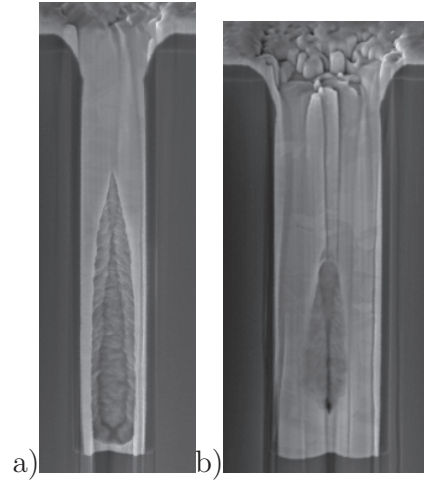


FIGURE III.2 – Vue en coupe de TSVs remplis avec le procédé initial ; a) TSV : 2 μm x 17 μm ; b) TSV : 4 μm x 17 μm

Dans le cadre de cette étude, la couche d'accroche en cuivre, permettant d'amorcer le remplissage ECD, est réalisée en deux étapes successives : un dépôt par PVD suivi d'un dépôt par CVD, qui assure une bonne couverture de marche au sein des TSVs. Il est possible que lors de l'introduction de la plaque au sein de la chambre de remplissage, la protection cathodique engendre un dépôt plus épais à l'ouverture du via. Ainsi, il est nécessaire d'adapter le procédé aussi bien lors de

l'introduction de la plaque que durant la phase de dépôt afin de réaliser un remplissage sans défaut des TSVs.

III.2.2 Optimisation du procédé de remplissage

L'optimisation du procédé de remplissage a été réalisée sous la forme d'un plan expériences dont l'objectif était permettre un remplissage superconforme des TSVs hautes densité. Pour cela, les effets du courant cathodique pendant l'étape d'introduction de la plaque dans la chambre, ainsi que de la densité de courant ont été étudiés. Un plan d'expérience factoriel complet à deux facteurs a donc été mis en place. Les deux facteurs étudiés ont été la densité de courant lors de l'introduction de la plaque (entre 0 et 3 mA/cm²) ainsi que la densité de courant moyenne lors du dépôt (entre 2,6 et 3,5 mA/cm²). La variation de cette dernière a été réalisée en modifiant simultanément et dans des proportions identiques j_{cath} et j_{an} , sans modifier les durées des différents paliers (tableau III.1). Le point central du domaine étudié (procédé initial fourni par l'équipementier) a été répété trois fois afin d'éviter les incertitudes expérimentales (tableau III.2). La fonction réponse considérée est l'aire de la cavité mesurée sur les images MEB en coupe TSVs normalisée par rapport à l'aire totale des TSVs.

	T_{on} (ms)	T_{off} (ms)	Total (ms)
Cathodique	$T_{1on} = 99$	$T_{1off} = 4$	103
Anodique	$T_{2on} = 4$	$T_{2off} = 40$	44

TABLE III.1 – Cycle de courant pulse reverse lors de l'étape de remplissage

Les résultats du plan d'expériences sont rassemblés dans le tableau III.2. Leur exploitation complète est décrite dans l'annexe A.

	Intro	Remplissage	j_{intro} (mA/cm ²) introduction	j_{moy} (mA/cm ²) remplissage	Réponse (%) TSV : $\phi = 2 \mu\text{m}$	Réponse (%) TSV : $\phi = 4 \mu\text{m}$
Essai#1	0	0	-1,5	-3,1	34	20
Essai#2	0	0	-1,5	-3,1	33,9	12,8
Essai#3	0	0	-1,5	-3,1	30,1	15,1
Essai#4	-	-	0	-2,6	12,4	3,4
Essai#5	+	-	-3	-2,6	35	15,6
Essai#6	-	+	0	-3,5	10,7	3,1
Essai#7	+	+	-3	-3,5	34,8	17,4

TABLE III.2 – Récapitulatif des différents essais réalisés

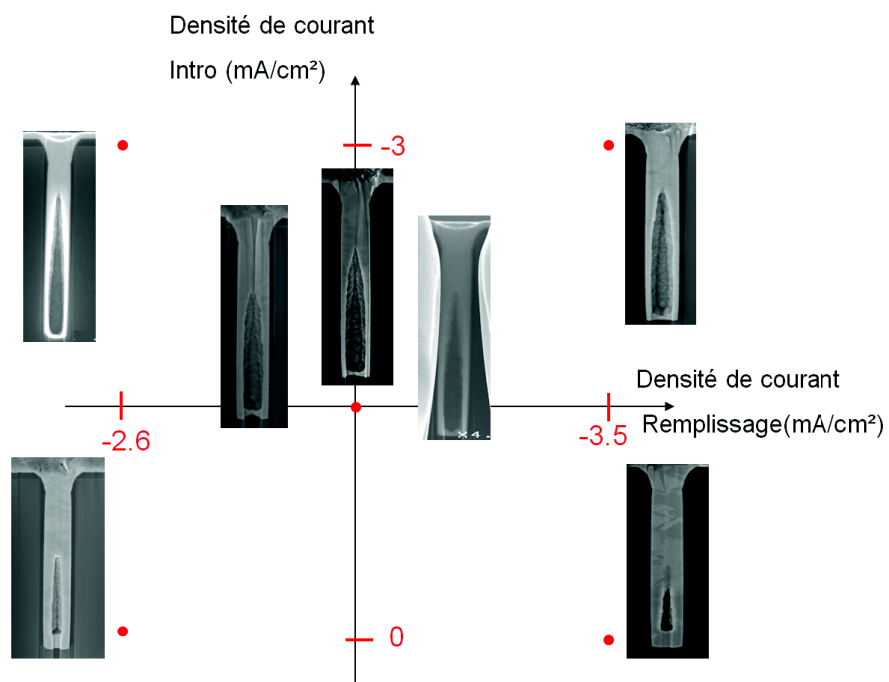


FIGURE III.3 – Résultats des différents essais pour les TSVs de 2 μm de diamètre et de 17 μm de profondeur.

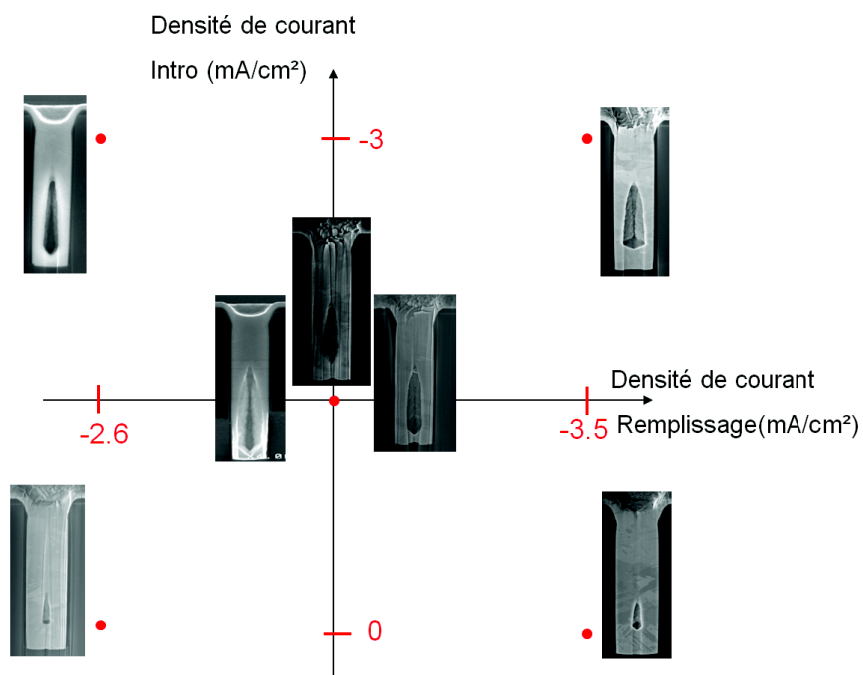


FIGURE III.4 – Résultats des différents essais pour les TSVs de 4 μm de diamètre et de 17 μm de profondeur.

Il en ressort que pour les deux diamètres de via pris en compte lors de cette étude, le courant appliqué lors de l'introduction de la plaque dans la chambre est le seul facteur influant sur la taille de la cavité. Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse selon laquelle, lors de l'introduction de la plaque dans la chambre, l'application d'un courant a pour effet de provoquer un dépôt principalement à l'ouverture du TSV. Cela conduit à la fermeture prématurée du via au cours de l'étape de remplissage. Dans le cas d'un remplissage réalisé à partir d'une couche d'accroche conforme et suffisamment épaisse, cette protection cathodique n'est cependant pas indispensable. De plus, l'introduction de la plaque sans protection cathodique permet une légère corrosion de la couche d'accroche, sans toutefois porter atteinte à son intégrité, et offre ainsi une source d'ions Cu^{2+} supplémentaire pour l'amorce du dépôt notamment au fond des vias.

Cela dit, les photos de la figure III.3 et III.4 semblent indiquer qu'un accroissement de la densité de courant moyenne permettrait de réduire la taille de la cavité. De fait, lorsque j_{moy} est portée à $3,6 \text{ mA/cm}^2$ (en l'absence de courant lors de l'immersion de la plaque), un remplissage sans défaut est obtenu (voir figure III.5).

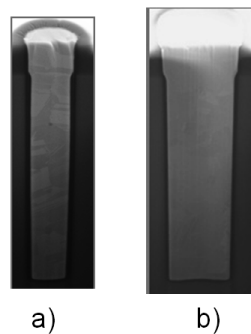


Figure III.5: Remplissage sans défaut de TSVs de haute densité, a) diamètre de $2 \mu\text{m}$ et b) diamètre de $4 \mu\text{m}$.

Les résultats de ce plan d'expériences ont donc permis la mise au point d'un procédé efficace permettant le remplissage sans défaut de structure.

III.2.3 Application à des TSVs de facteur de forme 10

Le procédé optimisé permettant le remplissage de TSV d'une profondeur de $17 \mu\text{m}$ et de facteur de forme 8 :1, a ensuite été testé sur des vias de $3 \mu\text{m}$ diamètre mais d'une profondeur de $30 \mu\text{m}$, portant le facteur de forme à une valeur d'environ 10 :1 (figure III.6).

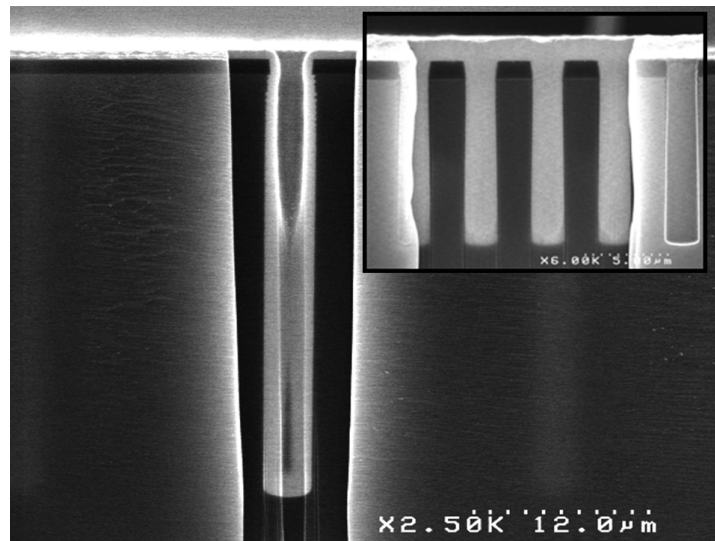


FIGURE III.6 – Vue en coupe du remplissage partiel d'un TSV de 30 μm de profondeur avec le procédé optimisé pour des vias de 17 μm ($j_{\text{moy}} = 3,5 \text{ mA/cm}^2$).

L'application du même procédé sur des TSVs plus profonds engendre un pincement à environ 20 μm de profondeur. Au-dessus de ce pincement, une croissance superconforme a bien eu lieu. Cependant, une vitesse de croissance légèrement trop élevée ne laisse pas le temps au dépôt d'avoir lieu en fond de structure. En effet, la cinétique du dépôt de cuivre trop élevée appauvrit exagérément le fond du via en ions cuivriques. Afin d'obtenir un remplissage complet des vias de 30 μm de profondeur, la densité de courant appliquée pour le dépôt a été diminuée afin de limiter l'appauvrissement en ions cuivriques en fond de via. La figure III.7 montre qu'un abaissement de 25% de la densité de courant j_{moy} permet de correctement remplir un TSV de 3 μm de diamètre et 30 μm de profondeur.

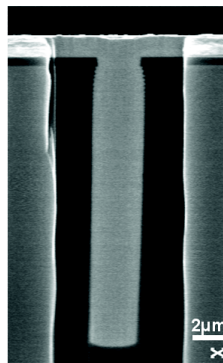


FIGURE III.7 – Vue en coupe du remplissage d'un TSV de 30 μm de profondeur avec le procédé optimisé pour des vias de 30 μm

III.3 Remplissage de TSVs middle

Dans chapitre 2, il a été spécifié que plusieurs formats de TSVs existent suivant l'application envisagée. Ainsi, le remplissage d'autres familles de structures a été étudié, notamment pour des via dit "middle" d'un diamètre de 10 μm et d'une profondeur de 100 μm ($\text{AR} = 10 : 1$) (voir tableau II.3).

III.3.1 Adaptation du procédé

A partir des résultats obtenus dans le cadre de l'étude de vias moins profonds, un essai de remplissage de "via middle" a été réalisé. La figure III.8 montre le remplissage obtenu pour un dépôt en utilisant une forme de courant de type pulse reverse.

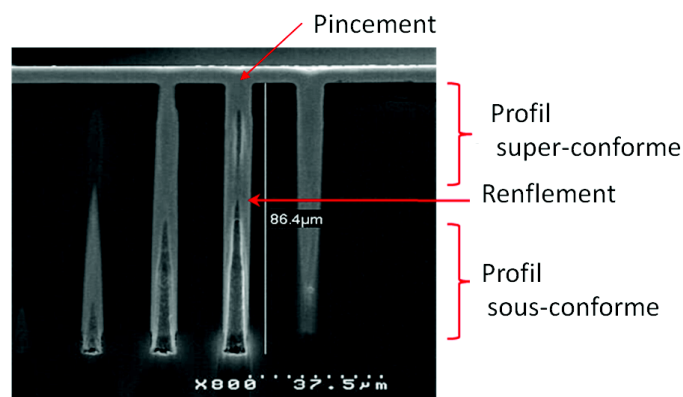


FIGURE III.8 – Observation d'un TSV rempli avec un courant pulse reverse

Le résultat met en évidence qu'un renflement se produit à l'intérieur du via et qu'un pincement se forme à son sommet faisant apparaître par conséquent deux cavités. Le pincement en sommet de via est principalement dû à l'effet de pointe au coin du via. Le renflement au milieu du via sépare ce dernier en deux zones distinctes. Si on ne considère que la partie inférieure, on retrouve une configuration de remplissage sous conforme, tandis que la partie supérieure, en s'affranchissant pour le moment du pincement en surface, met en jeu un remplissage super conforme. S'il existe un protocole de courant permettant de pousser au fond du via cette zone de renflement tout en supprimant le pincement en surface, il sera alors possible d'effectuer un remplissage sans défaut.

III.3.2 Modélisation du transport dans les TSVs

La modélisation du transport dans les TSVs va permettre de déterminer les différentes durées qui doivent être ajustées afin de correspondre aux durées caractéristiques des phénomènes de

transport de matière mis en jeu (consommation et réapprovisionnement des ions cuivriques). Ainsi, il sera possible de comprendre l'impact des différents temps fixés pour chaque pulse qu'il soit cathodique ou anodique, ainsi que des temps d'attente entre les pulses de courant permettant aux espèces de diffuser.

Afin d'estimer un ordre de grandeur des durées mises en jeu, une approche simplifiée consiste à estimer, dans les conditions expérimentales utilisées, la durée nécessaire pour la déplétion des ions Cu^{2+} dans le via, puis celle caractéristique du réapprovisionnement de ces espèces. Ces deux phénomènes sont directement liés aux dimensions du TSV, à savoir sa profondeur et son diamètre comme décrit dans la figure III.9.

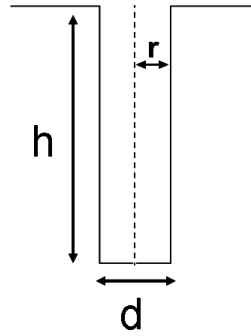


FIGURE III.9 – Dimensions caractéristiques du TSV.

Dans le cas de la consommation des ions Cu^{2+} , considérons la situation où les ions cuivriques, initialement présents à la concentration C_0 dans le via, sont consommés par électrolyse en l'absence de tout réapprovisionnement. Dans ce cas, la loi de Faraday (équation II.8) indique que la charge nécessaire pour consommer l'ensemble de ces ions vaut :

$$Q = 2FC_0\pi r^2 h \quad (\text{III.2})$$

Par ailleurs, à la densité de courant j uniformément appliquée sur le fond et les parois du via, cette charge correspond à une durée t_{depl} selon :

$$Q = jt_{depl}(2\pi r h + \pi r^2) \approx jt_{depl}(2\pi r h) \quad (\text{III.3})$$

Cette approximation est vraie dans cas des TSVs puisque le rapport $\frac{h}{r}$ est très grand. Le temps caractéristique de déplétion peut donc être déduit par l'expression :

$$t_{depl} = \frac{FC_0 r}{j} \quad (\text{III.4})$$

En première approximation, le temps nécessaire pour consommer l'ensemble des ions cuivriques présents dans un TSV est donc proportionnel au rayon du via, et inversement proportionnel à la densité de courant (moyenne) de dépôt (figure III.10). Lors des expériences réalisées dans des vias de 10 μm de diamètre, la densité de courant cathodique imposée est de $3\text{mA}/\text{cm}^2$ environ. A partir de la formule III.4, il est possible d'estimer le temps caractéristique de déplétion à environ 14 secondes.

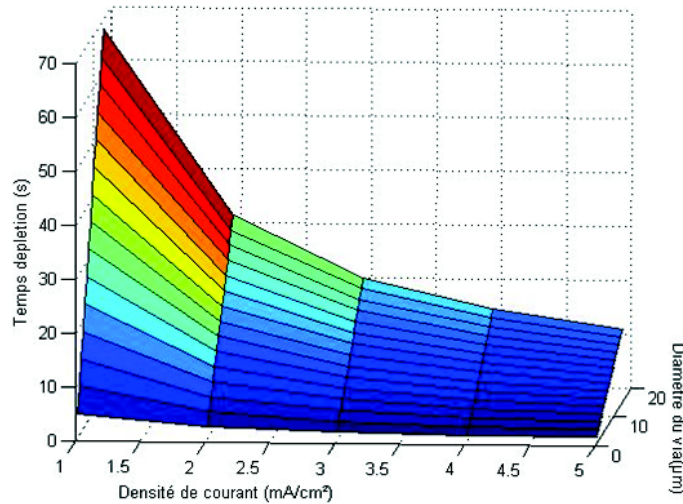


FIGURE III.10 – Évaluation du temps de déplétion des ions Cu^{2+} dans les TSVs.

Concernant le réapprovisionnement en ions Cu^{2+} , nous considérons simplement la durée caractéristique de diffusion de cette espèce depuis le haut du via jusqu'à son fond. A partir de la loi de Fick II.14, il est possible d'estimer la longueur de diffusion "l" par la relation :

$$l = \sqrt{Dt_{diff}} \text{ d'où } t_{diff} = \frac{l^2}{D} \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas des TSV cette longueur caractéristique correspond à la profondeur du via. Ce résultat important montre que la durée caractéristique de diffusion des ions cuivriques au sein des TSVs ne dépend pas de leur diamètre, mais varie comme le carré de leur profondeur. Pour un via de 100 μm de profondeur, le temps de diffusion est d'environ de 20 secondes (en fixant le coefficient de diffusion des ions Cu^{2+} dans l'électrolyte à $5.10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$. [52]).

Ces considérations, quoique simplistes, sont riches en enseignements : les durées qui devraient être utilisées dans le protocole pulse-reverse seraient de l'ordre de plusieurs secondes pour notamment tenir compte de la durée nécessaire au réapprovisionnement des ions Cu^{2+} dans le via.

Par ailleurs, les caractéristiques géométriques des vias jouent un rôle essentiel dans le rapport

des durées de déplétion et de réapprovisionnement dans le TSV. En effet, la durée de déplétion varie linéairement avec le diamètre des vias, et est indépendante de leur profondeur. En revanche, la durée nécessaire au réapprovisionnement en ions cuivriques augmente comme le carré de la profondeur (pour les forts facteur de forme). Finalement, c'est donc le second effet qui l'emporte : des vias profonds seront plus difficiles à remplir, même si leur diamètre augmente.

Grâce à cette modélisation, il est possible d'invoquer le manque d'ions Cu^{2+} pour expliquer le manque de matière observé figure III.8. Différents essais avec des modifications apportées sur les densités de courant des pulses et sur leurs temps effectifs ont été réalisés. La figure III.11 rassemble les conditions de ces expériences ainsi que leurs résultats. Il est important de noter que pour faciliter l'analyse des résultats, des remplissages partiels ont été réalisés. En effet, le fait de ne pas fermer la zone de renflement ainsi que la zone de pincement permet de positionner plus précisément chacune d'entre elles.

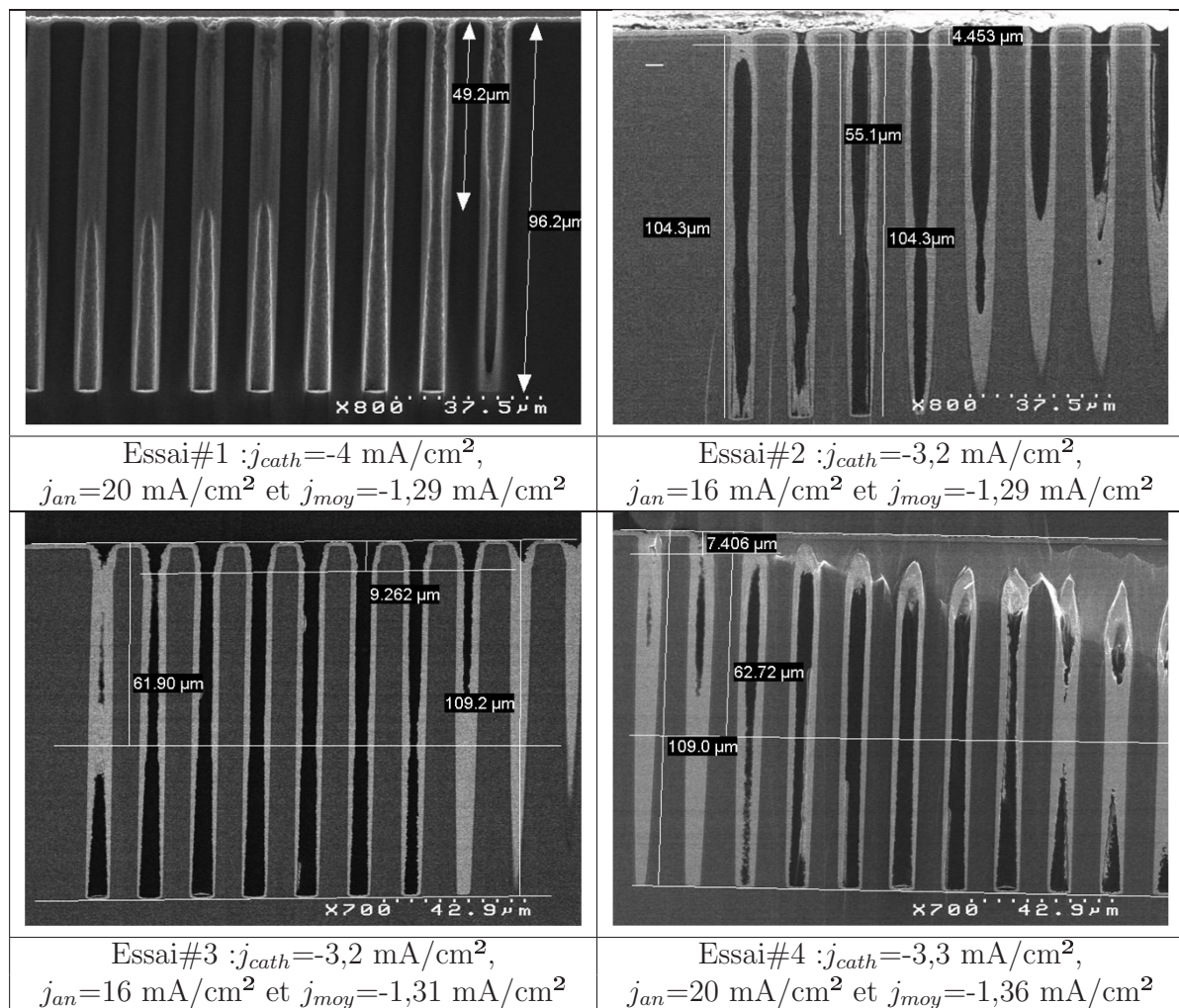


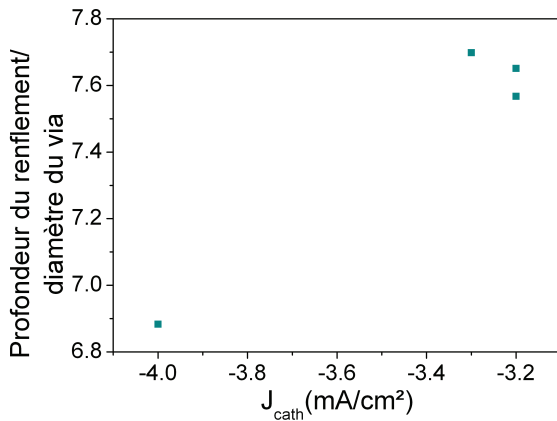
FIGURE III.11 – Observation MEB des différents essais de remplissages partiels avec optimisation du procédé.

La différence majeure entre les essais#3 et #4 du tableau III.11 vient de la répartition du courant sur les quatre anodes concentriques.

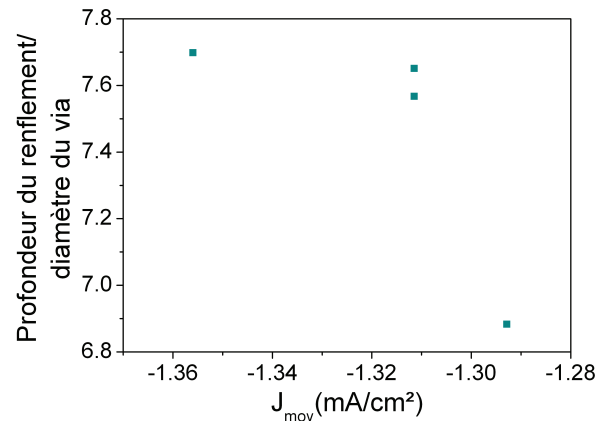
Les différentes images présentes sur la figure III.11 montrent clairement un impact des paramètres de la forme de courant sur le positionnement de la zone de renflement et la zone de pincement. Dans le même temps, les photos MEB montrent des différences de profondeur des TSVs suivant les échantillons. Cet effet est dû au fait que le procédé de gravure n'est pas totalement mature. Ainsi, pour chaque essai réalisé, les profondeurs mesurées pour le pincement et le renflement ont été rapportées à une autre grandeur caractéristique du via : le diamètre d'ouverture.

Les différentes données apportées par l'analyse des essais en pulse-reverse ont permis de montrer des tendances sur l'évolution du profil de remplissage en fonction des paramètres modifiés.

Tout d'abord, l'évolution de la profondeur du renflement est tracée en fonction de la densité de courant appliquée durant le pulse cathodique. Cette grandeur est celle qui a connu la plus forte variation durant ces essais.



(a) Impact de la densité de courant cathodique



(b) Impact de la densité de courant moyenne

FIGURE III.12 – Evolution de la profondeur du renflement.

Ce résultat suggère (mais ne démontre pas, d'autres paramètres ayant été modifiés simultanément) que la profondeur du renflement augmente lorsque la densité de courant cathodique diminue (en valeur absolue). Cela corrobore les résultats des essais précédents. Dans le meilleur des cas, une profondeur correspondant à un ratio d'aspect de près de 8 (voir figure III.12a) a pu être atteinte (la partie du via située en-dessous restant dans un régime sous-conforme). Il est probable qu'en diminuant davantage la densité de courant cathodique, une valeur de 10 pourrait être atteinte. Toutefois, la configuration de l'équipement ne permet pas de diminuer davantage cette valeur.

La figure III.12b montre que cette amélioration du procédé a pu être réalisée tout en augmentant la densité de courant moyenne c'est-à-dire avec une augmentation globale de la vitesse de dépôt.

La seconde zone analysée à partir des photos MEB est la zone de pincement. La profondeur de la zone de pincement a elle aussi été influencée par la modification des conditions de dépôt. L'évolution de la position du pincement en fonction la densité de courant durant le pulse cathodique est tracée sur la figure III.13a. Cette profondeur de pincement semble augmenter lorsque j_{cath} diminue (en valeur absolue).

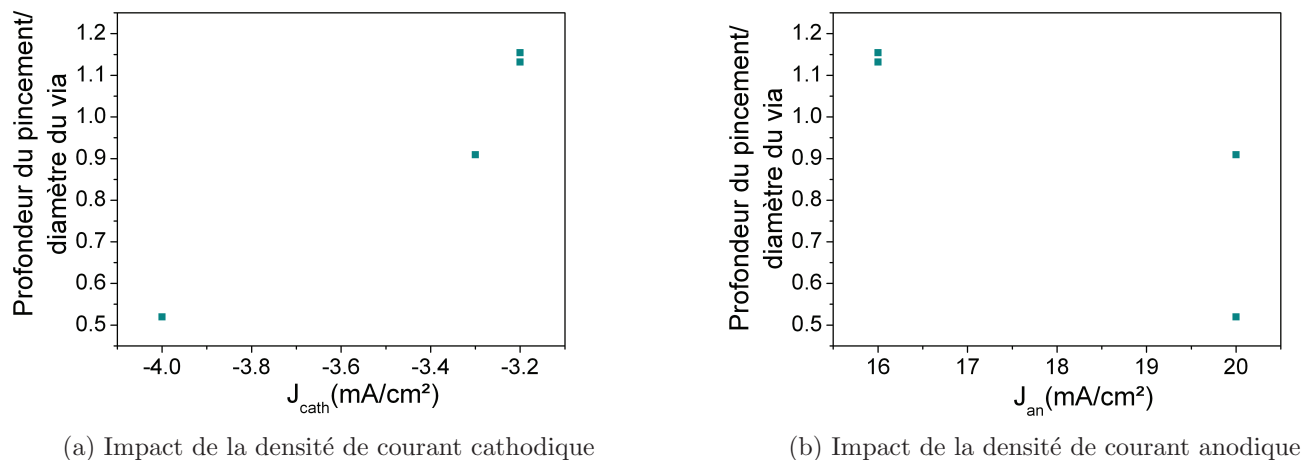


FIGURE III.13 – Evolution de la profondeur du pincement.

Ce résultat semble indiquer un effet de pointe accru : une densité de courant plus élevée conduit à une fermeture plus précoce du dépôt, plus proche de l'entrée du motif. L'optimisation des paramètres de dépôt et notamment la modification du cycle de pulse-reverse, devrait permettre de moduler phénomène, notamment en faisant varier la valeur du courant lors du pulse anodique.

La profondeur du pincement est tracée en fonction de j_{an} dans la figure III.13b. Il semble que dans les conditions expérimentales testées ici, les variations de courant anodique n'ont aucune influence sur la profondeur du pincement.

La modélisation des phénomènes de transport associée aux résultats obtenus dans le cadre de ces expériences ont permis la mise en évidence de tendance globale sur le remplissage de la forme de courant et des différents paramètres qui peuvent lui être associés. Il en ressort que le facteur prédominant semble être la densité de courant durant le pulse cathodique. Une réduction de ce courant semble atténuer l'effet de pointe (et donc le pincement), et donc favorise l'approvisionnement en ions Cu^{2+} . Néanmoins, les possibilités actuelles de l'équipement ont été explorées mais ne couvrent pas la gamme de temps par pulse nécessaire pour pouvoir théoriquement obtenir un remplissage sans défaut. Le logiciel de gestion de ce dernier limite la demi-période de signal à 1 seconde, ce qui restreint fortement les durées de relaxation et donc les temps d'approvisionnement en ions Cu^{2+} en fond de via.

III.3.3 Procédé utilisant un électrolyte de nouvelle génération

Au-delà des limitations de l'équipement, il ressort de ces études que l'électrolyte Gen1 ne permet pas d'obtenir des résultats de remplissage entièrement satisfaisants. Il ne bloque pas suffisamment

la croissance à l'entrée du via, ce qui nécessite l'utilisation d'une forme de courant "pulse-reverse" pour retarder le pincement du dépôt, sans pouvoir le supprimer complètement pour les TSVs de 100 μm de profondeur. Par ailleurs, même dans le cas des vias de haute densité (de 17 à 30 μm de profondeur) cet électrolyte ne permet pas d'établir un différentiel de vitesse entre le fond du via et la surface de la plaque. Cela se traduit par un dépôt de plusieurs micromètres d'épaisseur sur le champ de la plaque durant l'étape de remplissage (voir figure III.7). Pour ces raisons, il a semblé plus judicieux de s'orienter vers un électrolyte dont les additifs permettent de bloquer plus efficacement le dépôt sur le champ de la plaque et à l'entrée des vias, tout en permettant un dépôt rapide en fond de TSV.

En effet, les fournisseurs d'électrolytes ont travaillé sur l'optimisation de la formulation des bains de dépôt. L'optimisation des concentrations en éléments présents dans l'électrolyte support associé au développement de nouveaux additifs ont conduit à la réalisation de solutions permettant le remplissage de TSV sans défaut [68]. Par conséquent, l'évaluation des performances d'un autre électrolyte, appelé Gen3, a été possible. Les procédés utilisés pour le remplissage des TSVs avec cet électrolyte utilisent un protocole en courant continu, à des densités de courant suffisamment faibles pour que les ions cuivriques aient le temps de diffuser jusqu'au fond du via. Lorsque le remplissage est amorcé, la profondeur du via diminue et donc la longueur de diffusion aussi. Il est alors envisageable d'augmenter la densité de courant palier après palier pour réduire la durée totale du remplissage.



FIGURE III.14 – Remplissage de TSV 10 μm x 100 μm avec l'électrolyte Gen3.

La figure III.14 montre une image MEB du remplissage d'un TSV middle avec la chimie Gen3. Ce résultat montre la capacité de ce nouvel électrolyte à réaliser un remplissage sans défaut des structures étudiées au cours de ces travaux, tout en maintenant une faible épaisseur de dépôt sur le champ de la plaque.

L'examen comparé des figures III.15 et III.16 montre clairement que les deux électrolytes ont des modes d'actions différents.

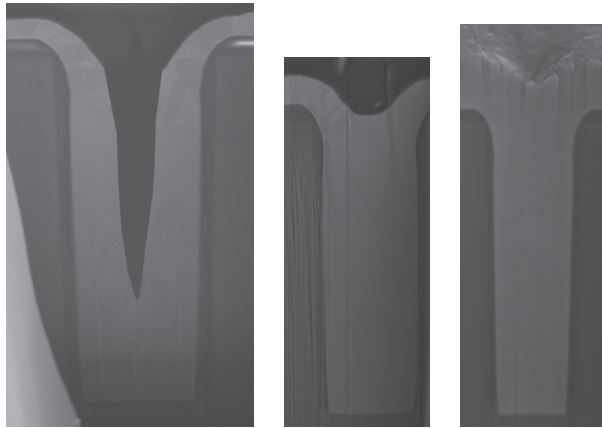


FIGURE III.15 – Déroulement de la croissance d'un TSV de $3\ \mu\text{m} \times 17\ \mu\text{m}$ avec la chimie Gen1.



FIGURE III.16 – Déroulement de la croissance d'un TSV de $10\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ avec la chimie Gen3.

En effet, au début du procédé avec la chimie Gen3, une faible épaisseur de cuivre est déposée en surface, conséquence d'une forte inhibition de la cinétique de dépôt. Le cuivre croît principalement et plus rapidement par le fond du TSV, avec la montée d'un "fond plat". Ce mode de remplissage ressemble à celui décrit par le modèle CEAC dans les structures damascène. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à ce que le cuivre déposé atteigne la zone fortement inhibée et que cette dernière soit incorporée. Pour le remplissage réalisé avec la chimie Gen1, le profil en V du dépôt est ca-

ractéristique d'un mécanisme superconforme provoqué par la déplétion en inhibiteur. Dans ce cas, l'action de l'accélérateur paraît peu sensible.

Il a été mis en évidence des mécanismes d'action bien différents des deux électrolytes. Afin d'identifier sans ambiguïté les phénomènes mis en jeu, notamment au niveau des additifs, les deux électrolytes ont été analysés par voltampérométrie et chronopotentiométrie.

III.4 Étude du mécanisme d'action des additifs

Afin d'étudier les mécanismes de dépôt du cuivre dans des électrolytes permettant la réalisation de remplissage superconforme, des expériences de voltampérométrie cyclique et de chronopotentiométrie ont été réalisées sur électrode tournante. D'autres échantillons ont été réalisés sur des coupons extraits de substrats en cuivre pour l'étude morphologique des dépôts.

III.4.1 Utilisation des méthodes électrochimiques d'analyses

Dans le but de démarrer les expériences dans les conditions les plus rigoureuses possible, un conditionnement préalable a été réalisé avant chaque expérience. Ce conditionnement consiste en une voltampérométrie cyclique entre -180 mV/ECS et 1600 mV/ECS dans l'électrolyte sans additifs avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et une rotation de l'électrode de 1500RPM. Ce cycle est réalisé dix fois.

A la suite de ce conditionnement, deux cas de figures sont possibles, l'étude de l'adsorption des additifs sur platine ou encore la réalisation d'un dépôt de cuivre par chronopotentiométrie afin d'étudier l'adsorption sur cuivre. Le pré-dépôt est réalisé à une densité de courant maintenue à -20,4mA/cm² conduisant à un dépôt de 1 µm sur platine selon la loi de Faraday (en supposant un rendement de 100%).

Les analyses des mécanismes de dépôt sont réalisés par voltampérométrie complète ou seulement cathodique permettant de comparer les rendements faradiques et la cinétique de dépôt du cuivre. Afin d'accomplir ces expériences, deux protocoles ont été mis en place :

- la réalisation de cycles complets directement sur platine après conditionnement de l'électrode. A partir du potentiel d'abandon, le potentiel varie dans la direction cathodique jusqu'à -500 mV/ECS qui est le potentiel d'inversion pour ensuite atteindre 1200 mV/ECS et obtenir l'oxydation complète du cuivre réduit. Le cycle se termine lorsque le potentiel retrouve la valeur initiale.
- la réalisation de cycles cathodiques sur cuivre, c'est-à-dire à partir de l'électrode de platine conditionnée sur laquelle un dépôt de cuivre d'environ 1 µm a été réalisé. Ce type d'analyse

permet d'étudier la cinétique et d'avoir des connaissances sur la couverture en additifs de la surface durant le dépôt.

Pour toutes les expériences de voltampérométrie, la vitesse de balayage a été fixée à 10 mV/s et la vitesse de rotation a été fixée à une valeur de 100 RPM, sauf exceptions qui seront précisées.

Un autre type d'analyse électrochimique est réalisé pour comprendre l'impact des additifs sur la cinétique de dépôt : la chronopotentiométrie. Dans ce cas, l'électrode de platine a subi le même prédépôt que celui effectué pour la voltampérométrie. Ensuite, chaque dépôt s'est déroulé à une densité de courant de -1 mA/cm² ou -3 mA/cm² durant 100 s. Ces densités de courant ont été choisies puisqu'elles reviennent souvent dans les procédés en équipement industriel. Pour chaque expérience, l'électrode constituée d'un prédépôt de cuivre est immergée dans l'électrolyte sans les additifs. La densité de courant choisie est appliquée pendant 20 s. A l'issue de ce temps, le ou les additifs sont ajoutés dans l'électrolyte à l'aide d'une micropipette.

Enfin, des dépôts de cuivre d'une épaisseur d'environ 500 nm ont été réalisés sur des coupons de cuivre dans les mêmes conditions que les procédés réalisés en équipement industriel, c'est-à-dire en courant continu. Les conditions de dépôt utilisés pour la fabrication de ces échantillons sont répertoriées dans le tableau III.3. Ces échantillons ont permis d'observer la morphologie et la cristallinité du cuivre déposé.

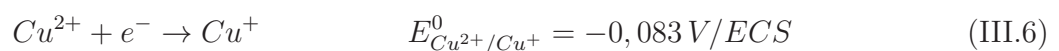
	Densité de courant (mA/cm ²)	Durée (s)
Etape1	-1,408	100
Etape2	-1,658	100
Etape3	-2,225	100
Etape4	-3,044	100
Etape5	-3,228	100

TABLE III.3 – Récapitulatif des conditions de dépôts utilisées pour la réalisation des échantillons plans.

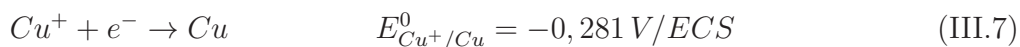
III.4.2 Electrolytes sans additif

Dans un premier temps, les deux électrolytes vierges d'additifs ont été étudiés. Ce résultat servira d'état de référence pour la suite de l'étude.

Le dépôt de cuivre par électrochimie est connu pour se dérouler en deux étapes mono-électroniques, tout d'abord :

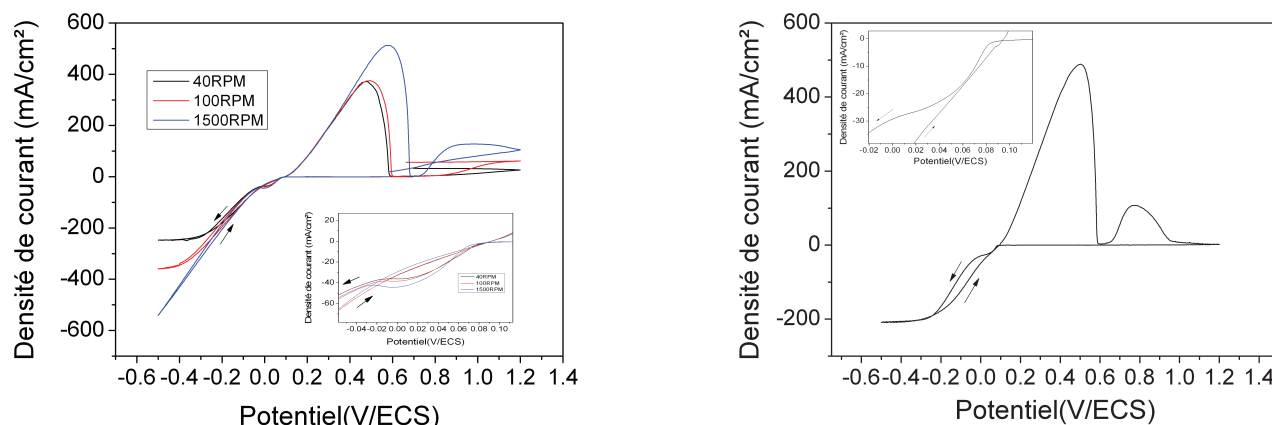


Et ensuite :



L'équation III.6 est celle qui limite la cinétique du dépôt.

La figure III.22 représente un cycle complet aller - retour sur platine dans les électrolytes vierges d'additifs.



(a) Electrolyte Gen 3 sans additif à différentes vitesses de rotation.

(b) Electrolyte Gen1 sans additif

FIGURE III.17 – Voltampérométrie cyclique sur platine avec les électrolytes vierges. Encart : agrandissement du voltampérogramme et mise en évidence d'un épaulement aux faibles potentiels.

Dans les deux cas (figures III.17a et III.17b), le balayage à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels cathodiques permet de mettre en évidence l'apparition d'un courant qui correspond au dépôt de cuivre. Les voltamogrammes montrent que la densité de courant cathodique croît avec le potentiel pour atteindre un palier de diffusion aux fortes surtensions. Ce second palier est lié à un appauvrissement en ions au voisinage de l'électrode, l'apport en ions n'est plus assez important pour permettre d'accroître encore la cinétique du dépôt : le courant limite de diffusion est atteint. Lors du balayage anodique, l'oxydation du cuivre déposé durant la partie cathodique démarre. La densité de courant augmente progressivement en fonction du potentiel jusqu'à atteindre un pic. Lorsque l'ensemble du cuivre en surface a été oxydé, la densité de courant redevient nulle. L'analyse des aires sous les parties cathodiques et anodiques permet de remonter au rendement cathodique du dépôt qui est de 93% pour l'électrolyte Gen3 et 97% pour Gen1. Dans le cas de l'électrolyte Gen1, la figure III.17b montre un second pic après celui qui correspond à la dissolution du cuivre. L'observation du diagramme de Pourbaix met en évidence que ce dernier ne peut pas

être la conséquence de l'oxydation du platine. L'une des hypothèses est que le cuivre dissout durant le balayage anodique apporte des ions Cu^+ qui réagissent avec les ions Cl^- pour former un précipité de surface. Ce second pic correspondrait à la dissolution de ce précipité.

Pour les deux électrolytes étudiés, il est possible de noter la présence d'un épaulement au démarrage du dépôt de cuivre. L'encart de la figure III.22.a montre que dans le cas de Gen3, quelle que soit la vitesse de rotation, l'ampleur de cet épaulement est sensiblement le même, excluant ainsi tout phénomène lié à une limitation par la diffusion d'espèces présentes dans la solution. La réaction n'est donc pas limitée par la diffusion des espèces en solution. Les ions chlorure contenus dans l'électrolyte pourraient être responsables de ce phénomène. En effet, ils ont la capacité de stabiliser les ions Cu^+ en formant un précipité adsorbé $CuCl_{ads}$. Ainsi les ions cuivreux se trouvent disponibles sous cette forme pour être réduits en cuivre. Lors de l'immersion de l'électrode de platine dans l'électrolyte, les ions chlorure s'adsorbent en surface. Le balayage en potentiel au dessous du potentiel d'équilibre Cu^{2+}/Cu^+ conduit à la production de Cu^+ par la réaction de réduction $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ jusqu'à précipitation du composé $CuCl$. Le film de $CuCl_{ads}$ alors formé est réduit au cours du balayage cathodique par la réaction $CuCl_{ads} + e^- \rightarrow Cu + Cl^-$. L'épaulement mis en évidence dans les expériences provient donc de la réduction de l'espèce $CuCl_{ads}$ formé à la surface de l'électrode. De plus, cette hypothèse est corroborée par les analyses SIMS de la composition du cuivre déposé. En effet, la figure III.35 montre une accumulation de chlorure à l'interface entre la couche d'accroche et le cuivre déposé qui proviendrait de la formation du précipité adsorbé $CuCl_{ads}$.

Enfin, il est intéressant de noter que dans le cas de l'électrolyte Gen1, lors du balayage cathodique retour, le courant est plus élevé à l'aller. Cela pourrait provenir de la rugosité du dépôt de cuivre réalisé à forte densité de courant, en limite de diffusion. Cette rugosité aurait pour conséquence d'augmenter la surface de l'électrode et donc d'accroître le courant.

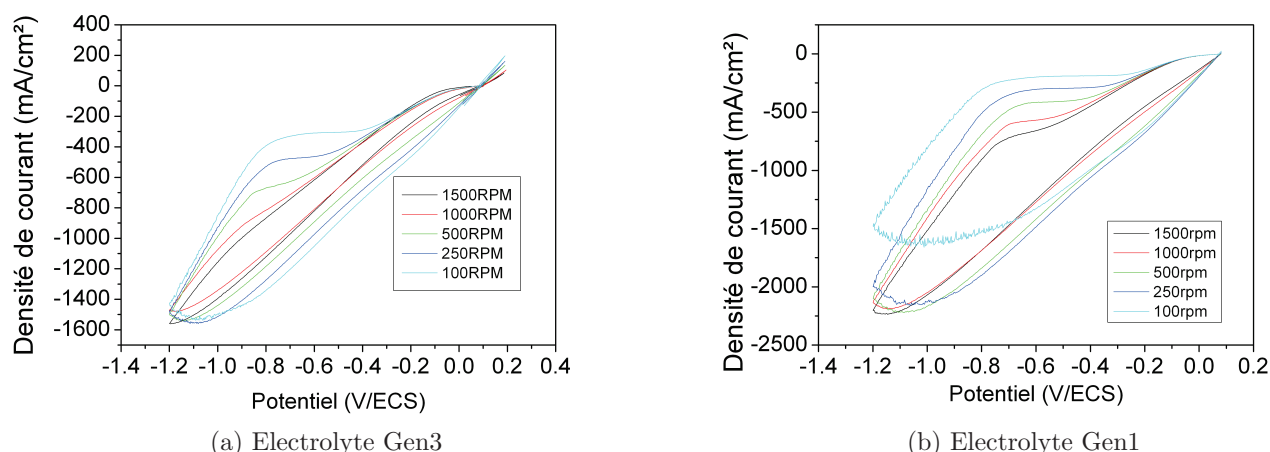


FIGURE III.18 – Courbes densité de courant-potentiel à différentes vitesses de rotation pour les électrolytes vierges.

Lors des voltampérogrammes réalisés, un courant limite de diffusion a été mis en évidence. L'étude de ce courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (II.1.1.4.2), permet de remonter par l'équation de Levich au coefficient de diffusion des ions cuivriques. D'après l'expression de l'équation de Levich, les densités de courant limites tracées en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode donneront une droite [69] dont la pente est définie par $a = -0.62 * 2 * F D^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} [Cu^{2+}]_{sol}$. Les figures III.18a et III.18b montrent l'évolution de la densité de courant pendant le balayage cathodique à différentes vitesses de rotation pour les deux électrolytes. Les évolutions des densités de courant limites en fonction des vitesses de rotation sont visibles dans la figure III.19.

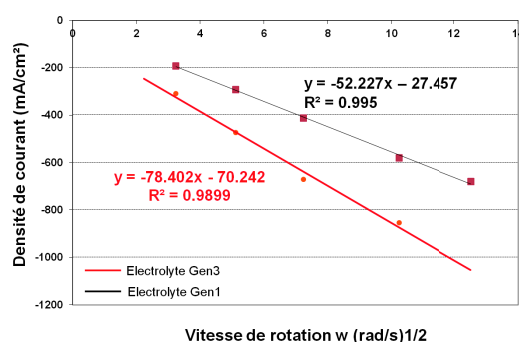


FIGURE III.19 – Droite de Levich pour les électrolytes Gen1 et Gen3.

Le tracé des courbes pour les deux électrolytes étudiés : Gen1 et Gen3 (figure III.19) met en exergue le caractère linéaire attendu de la variation de la densité de courant de limite. L'incorporation de la

valeur de pente dans l'équation de Levich donne comme valeurs de coefficient de diffusion des ions Cu^{2+} : $7.10^{-6}cm^2/s$ pour l'électrolyte Gen3 et $3,4.10^{-6}cm^2/s$ pour l'électrolyte Gen1. Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont pu être relevées dans la littérature [52, 59].

La figure III.20 montre l'observation par microscopie à force atomique du dépôt de cuivre réalisé avec l'électrolyte Gen3 sans additif. Le dépôt présente de gros grains ainsi qu'une très forte rugosité (figure III.20). Le dépôt est réalisé à des valeurs de densité de courant relativement faibles correspondant à de faibles surtensions (figure III.17a), ce qui donne une faible germination et favorise la croissance des germes déjà formés[59].

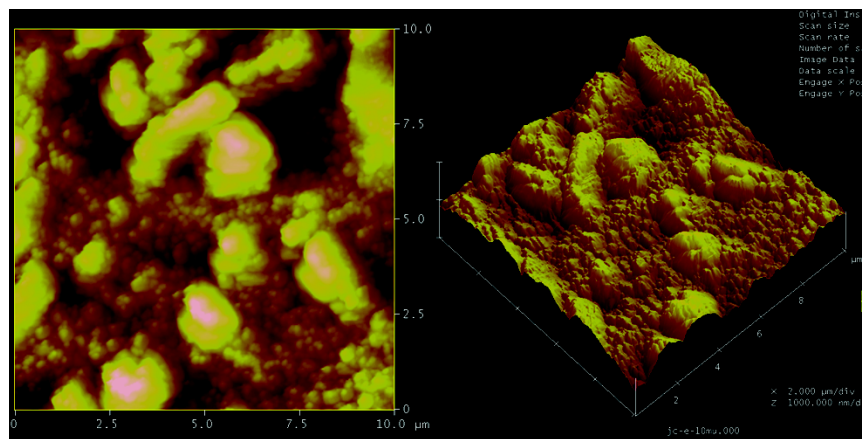


FIGURE III.20 – Profil AFM d'un film de Cu déposé à partir de l'électrolyte Gen3 vierge d'additifs ($R_{MS}=148nm$).

La figure III.21 représente le diagramme de diffraction de ce même échantillon. Le film de cuivre réalisé dans ces conditions présente les pics du cuivre (111), (200), (220) et (311).

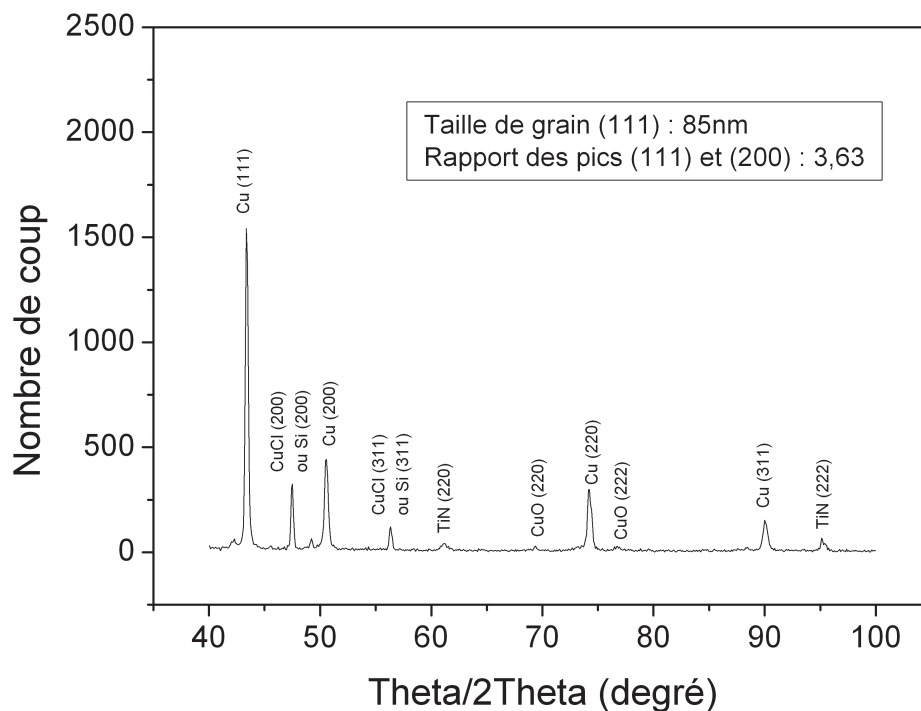


FIGURE III.21 – Diagramme de diffraction d'un dépôt de cuivre réalisé avec l'électrolyte Gen3 sans additif.

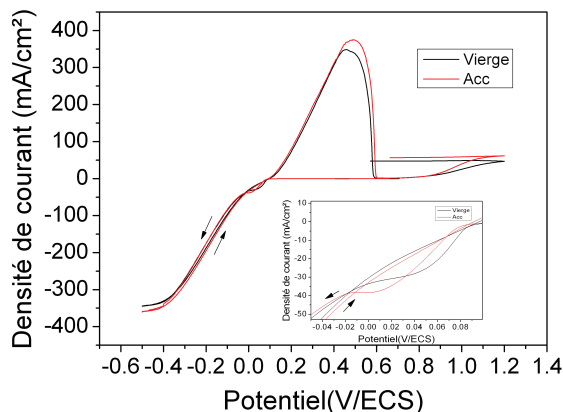
Dans le cas d'une poudre avec une orientation stochastique des grains, le rapport des intensités des pics (111) et (200) du cuivre est de 2,2. Dans le cas de l'électrolyte Gen3, le rapport d'intensité est de 3,61 ce qui permet de conclure que le dépôt ne présente pas de texturation significative. L'étude du pic de diffraction (111) de l'échantillon permet de calculer la taille de grains, par l'utilisation de la formule de Scherrer (voir annexe). Ces derniers ont un diamètre d'environ 85 nm. La microscopie à force atomique met en évidence une taille de cristallites plus élevée que celle calculée à partir du diagramme de diffraction probablement dû à la différence de perception entre les deux techniques. En effet, la microscopie à force atomique met évidence des grains plus volumineux certainement par la non différenciation d'un amas de grains.

A présent, l'effet de chaque additif sur les mécanismes de dépôt du cuivre sera étudié en réalisant le même type d'expériences que dans cette partie.

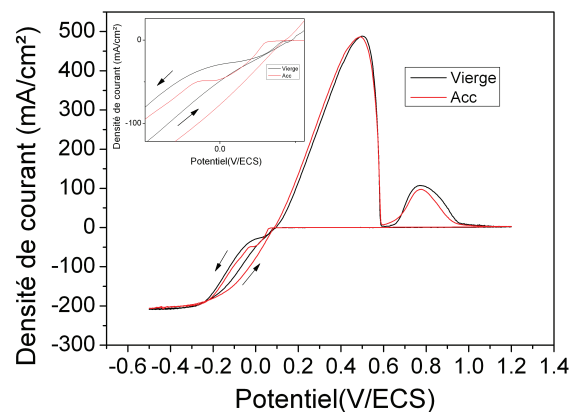
III.4.3 Effet de l'accélérateur

Dans une première série d'expériences, les électrolytes contenant l'accélérateur seul ont été étudiés. Les voltampérogrammes correspondants sont comparés à ceux obtenus avec les électrolytes vierges

dans la figure III.22.



(a) Electrolyte Gen3 vierge et avec accélérateur.



(b) Electrolyte Gen1 vierge et avec accélérateur

FIGURE III.22 – Voltampérométrie cyclique sur platine pour les électrolytes en présence d'accélérateur. Encart : agrandissement du voltampérogramme et mise en évidence de l'excès des épaulements aux faibles potentiels lors du balayage aller.

Il est remarquable que l'addition d'accélérateur ne modifie pas significativement la réponse du système. Ce résultat n'est cependant pas surprenant, puisque cet additif seul n'a pas d'influence notable sur la cinétique de dépôt.[59] Selon certains auteurs, la présence d'accélérateur est même connue pour entraîner une diminution de la cinétique de dépôt.[45, 52] Dans ce cas, c'est l'adsorption forte par le soufre qui provoque le caractère inhibant aussi bien en cathodique qu'en anodique.

Le seul effet notable lié à l'ajout de l'accélérateur est la modification du pic de réduction à faible surtension qui est légèrement déplacé vers les potentiels cathodiques. Dans les deux électrolytes, il semble que l'accélérateur interagisse avec les ions Cu^+ et modifie l'adsorption ou la réduction des espèces $CuCl_{ads}$.

Les mesures d'AFM et de diffraction des rayons X effectuées sur un film de Cu déposé à partir de l'électrolyte Gen3 confirment les résultats de voltamétrie cyclique : les propriétés microstructurales du cuivre ne sont pas modifiées par l'adjonction d'accélérateur.

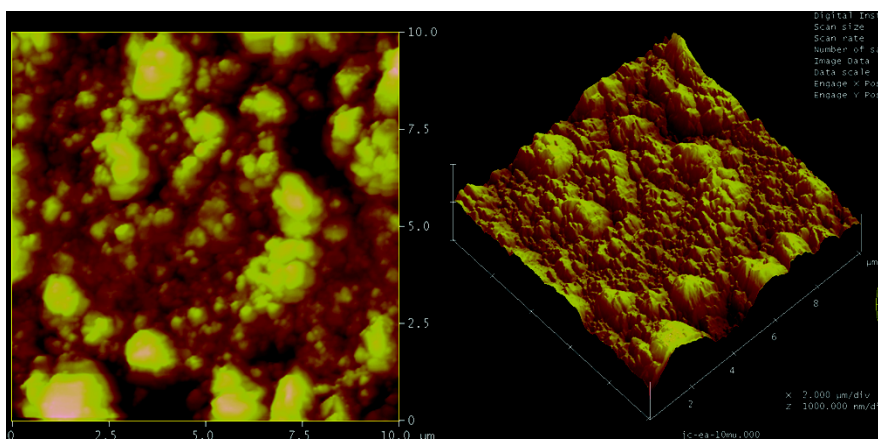


FIGURE III.23 – Electrolyte Gen3 avec accélérateur (RMS=120nm).

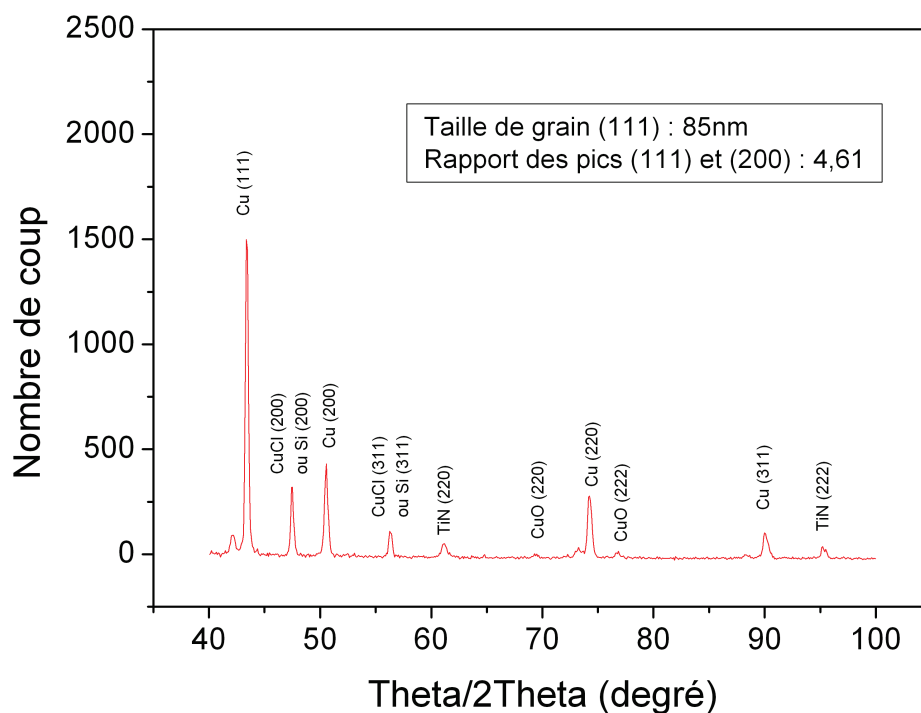
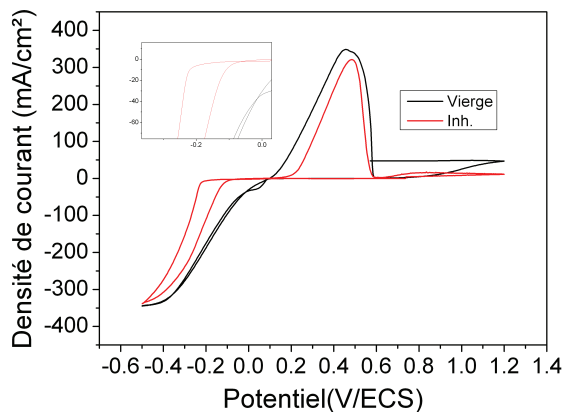


FIGURE III.24 – Diagramme de diffraction après dépôt de cuivre réalisés avec l'électrolyte Gen3 avec accélérateur.

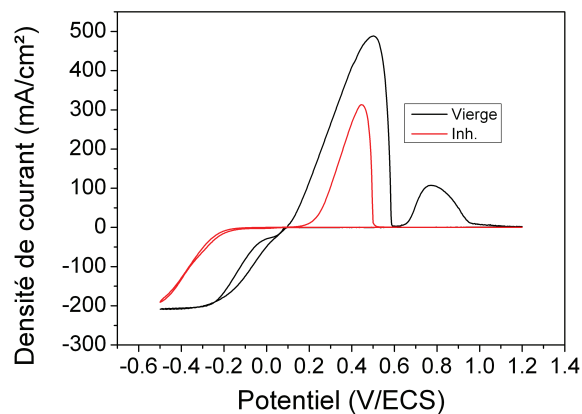
III.4.4 Mécanisme d'action de l'inhibiteur

Dans une seconde série d'expériences, les électrolytes contenant l'accélérateur seul ont été étudiés. Les voltampérogrammes correspondants sont comparés à ceux obtenus avec les électrolytes vierges

dans la figure III.25.



(a) Electrolyte Gen3 vierge et avec inhibiteur. Encart : agrandissement du voltampérogramme et mise en évidence de l'excès des paliers aux faibles potentiels lors du balayage aller



(b) Electrolyte Gen1 vierge et avec inhibiteur

FIGURE III.25 – Voltampérométrie cyclique sur platine pour les électrolytes en présence d'inhibiteur.

Pour les deux électrolytes, l'addition d'inhibiteur modifie fortement l'allure des voltampérogrammes. L'action de l'inhibiteur est particulièrement sensible au voisinage des potentiels d'équilibre : les courants cathodiques et anodiques mesurés en présence d'inhibiteur sont très faibles comparés à ceux observés dans les électrolytes vierges sur une gamme de plusieurs dizaines de mV de part et d'autre du potentiel d'équilibre. Cela correspond au passage d'un système Cu^{2+}/Cu rapide (électrolyte vierge) à un système lent (en présence d'inhibiteur). Cela est confirmé par une analyse de Tafel, qui montre qu'en présence d'inhibiteur, le courant d'échange est diminué d'environ un ordre de grandeur (voir figure III.26).

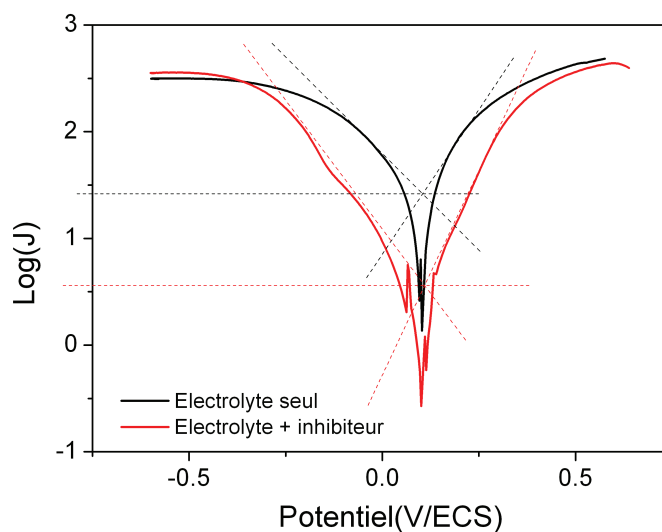


FIGURE III.26 – Représentation de Tafel pour l'électrolyte Gen3, sans additif et avec inhibiteur.

Plusieurs points intéressants peuvent être relevés à partir de l'étude des voltampérogrammes obtenus en présence d'inhibiteur. Tout d'abord, dans le cas de l'électrolyte Gen3, l'inhibiteur présent en solution offre une plus forte inhibition du dépôt que celui de l'électrolyte Gen1. En effet, l'inhibition avec Gen3 reste active pour une surtension de dépôt plus élevée. Autre point important mis en évidence en comparant ces deux figures, une différence notable est visible dans le comportement des deux électrolytes. Une hystérèse apparaît lors du balayage cathodique en présence d'inhibiteur avec Gen3, ce qui n'est pas le cas pour Gen1 (un comportement similaire à celui de l'électrolyte Gen1 était observé pour les électrolytes de remplissage damascène). Cette hystérèse est parfaitement reproductible sur plusieurs cycles (figure III.27), ce qui exclut une "rugosification" de la surface par exemple (Un dépôt réalisé à forte surtension engendre une surface moins rugueuse – voir figure III.30).

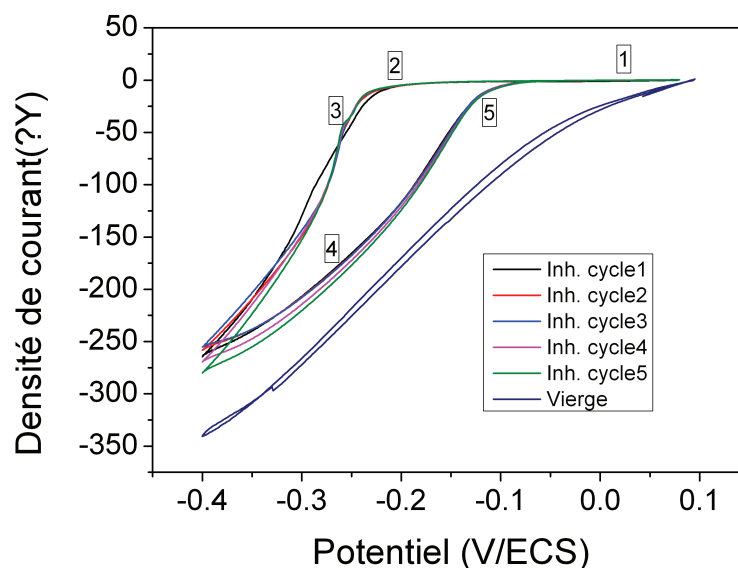


FIGURE III.27 – Voltampérométrie cyclique sur cuivre avec l'électrolyte Gen3 avec inhibiteur, cycles 1 à 5.

Cette hystérésis est donc une caractéristique du processus d'inhibition de la surface. Lors du balayage cathodique aller, l'inhibition est active (1), jusqu'à un potentiel de -300 mV/ECS environ (2). Au-delà, la réaction de dépôt se déclenche assez brutalement (3). Lors du balayage retour, la courbe est plus proche de celle de l'électrolyte vierge (4), ce qui signifie que l'inhibition est seulement partielle. Tout cela suggère que pour Gen3, le processus d'inhibition/déshinhibition est dans une certaine mesure irréversible. Une fois l'inhibition levée, elle le reste jusqu'à ce que la surtension diminue suffisamment ou alors que l'inhibiteur ait le temps de s'adsorber à nouveau (5).

Dans le but de comprendre et d'identifier la cinétique d'adsorption de l'inhibiteur utilisé avec l'électrolyte Gen3, des expériences complémentaires ont été réalisées. L'objectif est de confirmer l'importance des aspects cinétiques de l'adsorption de l'inhibiteur en laissant plus de temps au système (balayage lent) ou en activant le transport de matière (rotation rapide de l'électrode). La figure III.28 montre les résultats de ces expériences.

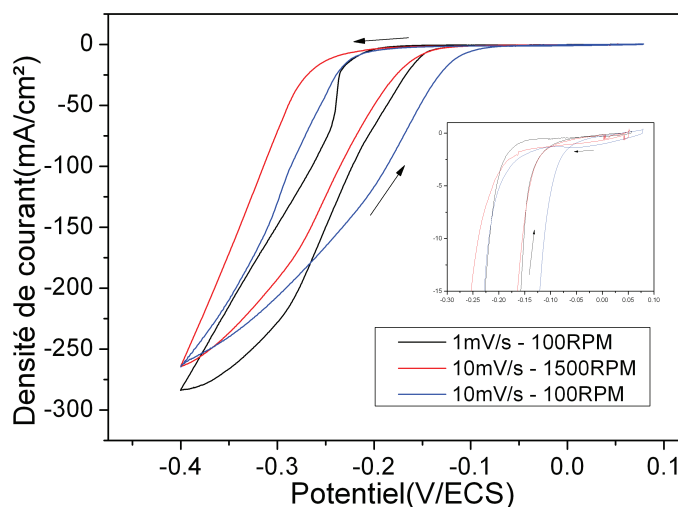


FIGURE III.28 – Voltampérométrie cyclique sur cuivre avec l'électrolyte Gen3 avec inhibiteur, à différentes vitesses de rotation et différentes vitesses de balayage.

L'examen de la figure III.28 permet d'observer que pour une vitesse de balayage plus faible, la levée d'inhibition reste pratiquement inchangée. Les courbes à 10 mV/s et 1 mV/s sont assez proches lors du balayage aller. En revanche, lors du cyclage retour, l'inhibition est régénérée plus tôt (à plus forte surtension) lors du balayage à 1 mV/s en comparaison de celui à 10 mV/s. Pour la suite du balayage retour, à même surtension, la densité de courant est plus faible à plus faible vitesse de balayage. Ainsi, ce résultat montre que l'inhibiteur a eu plus de temps pour se réadsorber en surface à 1 mV/s, le système tend vers un processus plus réversible. L'hystérésis observée correspond donc correspond à une cinétique lente d'adsorption/réadsorption de l'inhibiteur à la surface.

Pour une vitesse de rotation plus élevée de l'électrode, la levée de l'inhibition est retardée : elle intervient à plus forte surtension. De même, lors du balayage retour, l'action de l'inhibiteur est accélérée (globalement, l'hystérésis est déplacée vers les potentiels cathodiques). Ce résultat est important, puisqu'il indique que la levée de l'inhibition est due à une dégradation irréversible de l'inhibiteur lui-même. En effet, dans le cas contraire, l'inhibition ne varierait pas en fonction de la vitesse de rotation. Lors de la levée d'inhibition, il y a compétition entre cette dégradation de l'inhibiteur adsorbé et l'adsorption d'inhibiteur présent en solution. Cette dernière est au moins partiellement limitée par diffusion, puisqu'elle est plus active à 1500 RPM, ce qui retarde la levée d'inhibition lors du balayage aller et accélère le retour de l'inhibiteur lors du balayage retour.

L'analyse de la figure III.28 a permis de mettre en évidence une transformation de l'inhibiteur sans toutefois permettre d'identifier clairement la nature des phénomènes mis en jeu. L'hypothèse qui peut être formulée est une incorporation de l'inhibiteur dans le dépôt au cours du temps (cette

hypothèse est corroborée par les résultats SIMS - voir fig III.35). Ainsi le mécanisme d'action de l'inhibiteur présent dans l'électrolyte Gen3 lors des voltamétries cycliques peut être résumé par différentes étapes (voir figure III.27) :

1. L'inhibiteur s'adsorbe solidement sur la surface de cuivre durant la phase d'immersion de l'échantillon,
2. il empêche le dépôt de cuivre lors du balayage aller jusqu'à un potentiel où la surtension de dépôt de cuivre l'emporte,
3. lorsque le dépôt de cuivre démarre, l'additif est incorporé dans le film, remplacé sur la surface par de l'additif frais,
4. lorsque la vitesse de dépôt devient trop élevée, la vitesse d'adsorption est insuffisante, le comportement devient pratiquement comparable à celui de l'électrolyte vierge
5. lors du balayage retour, lorsque la vitesse de dépôt diminue, l'adsorption de l'inhibiteur redevient possible, l'inhibition est à nouveau efficace.

Afin de préciser les mécanismes de transport et d'adsorption des inhibiteurs, des mesures de chronopotentiométrie ont été effectuées dans des conditions proches de celles du dépôt industriel. La figure III.29 ci-dessous compare les chronopotentiogrammes pour les deux électrolytes, à 1500rpm et 0rpm :

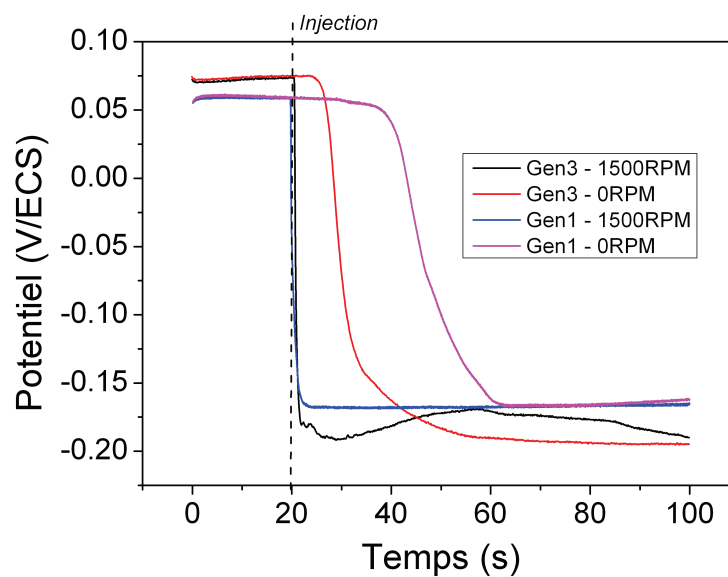


FIGURE III.29 – Chronopotentiogrammes à -3 mA/cm^2 de dépôts de cuivre avec injection de l'inhibiteur.

Pour les deux électrolytes, l'ajout de l'inhibiteur entraîne l'apparition d'une surtension cathodique supplémentaire. Cela signifie que la force motrice de dépôt doit augmenter en présence de l'additif,

ce qui témoigne de son caractère inhibiteur. La valeur de cette surtension supplémentaire (potentiel de dépôt sans additif – potentiel de dépôt avec additif) mesure la force de l'inhibiteur. Cette mesure confirme que l'inhibiteur de Gen3 (-270mV environ) est plus fort que celui de Gen1 (-230mV environ). Par ailleurs dans les deux cas, l'ampleur de l'inhibition ne varie pas en fonction de la rotation de l'électrode. En revanche, lorsque l'électrolyte est au repos (sans agitation), l'inhibition est plus lente à s'activer. Ce délai est vraisemblablement lié au temps nécessaire à l'additif pour diffuser depuis la pipette d'injection jusqu'à la surface de l'échantillon (cette diffusion est quasi instantanée à 1500rpm puisque le bain est agité). Ce délai est plus long dans le cas de Gen1, ce qui suggère que l'inhibiteur de Gen1 diffuse plus lentement que celui de Gen3.

Enfin, l'influence l'inhibiteur dans l'électrolyte Gen3 sur les propriétés du film de cuivre a été étudiée par AFM (figure III.30) et XRD (figure III.31). Le dépôt présente une plus faible rugosité de surface que ce qui a été observé précédemment. Cela est dû au fait que le dépôt est réalisé à forte surtension, ce qui privilégie la nucléation par rapport à la croissance. Cela conduit à des grains plus fins et donc à une rugosité moindre.

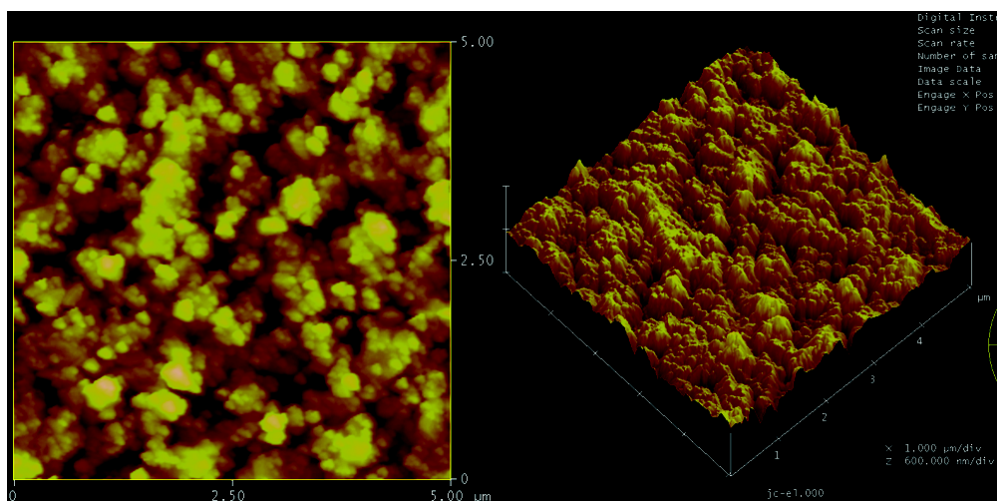


FIGURE III.30 – Electrolyte avec inhibiteur Gen3 (RMS=70nm).

Cette tendance est confirmée par le diagramme de diffraction de ce même dépôt. L'utilisation de la formule de Scherrer pour le calcul de la taille des grains (111), permet d'estimer leur diamètre à 72 nm.

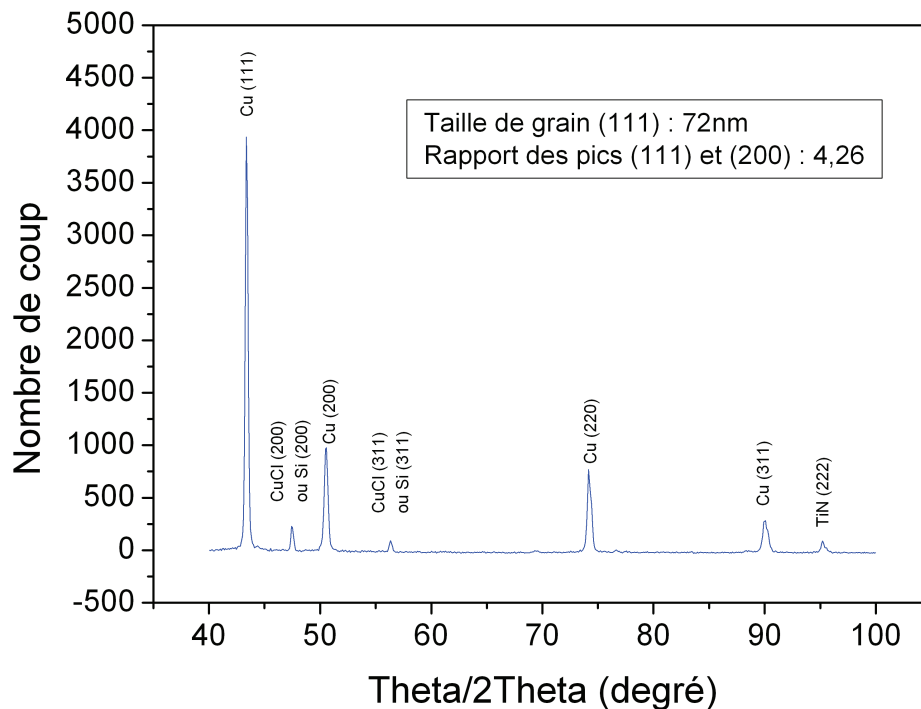


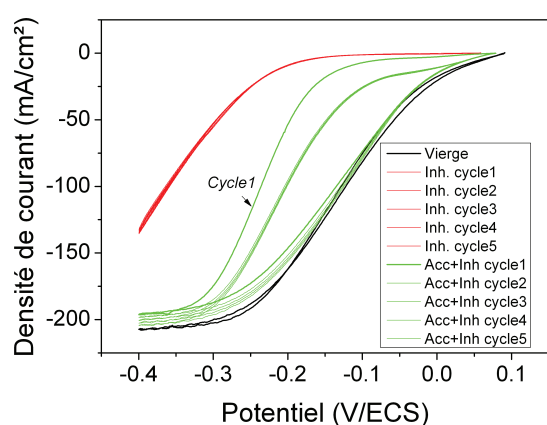
FIGURE III.31 – Diagramme de diffraction après dépôt de cuivre réalisés avec l'électrolyte Gen3 avec inhibiteur.

En conclusion, l'impact de chaque additif et plus spécifiquement celui de l'inhibiteur a été étudié. Une forte inhibition en sa présence a été mise en évidence de par une forte adsorption à la surface aussi bien en cathodique qu'en anodique. L'accélérateur présente un impact plus faible sur la cinétique. A présent, l'action combinée de l'accélérateur et de l'inhibiteur sur la cinétique de dépôt va être discutée.

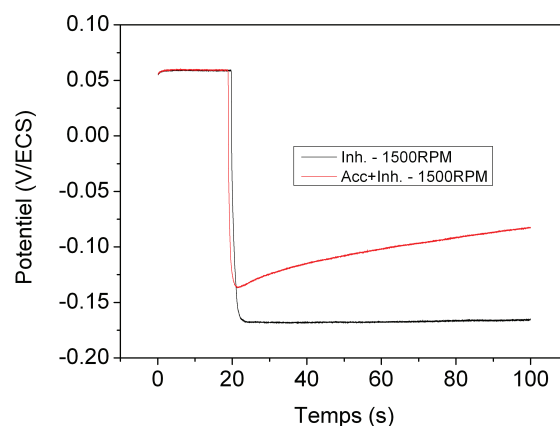
III.4.5 Action combinée de l'inhibiteur et de l'accélérateur

Il a été mentionné au chapitre 1 que le mécanisme de remplissage superconforme résulte essentiellement de l'action combinée de l'accélérateur et de l'inhibiteur. C'est cette action combinée qui est étudiée dans cette partie. Les différences observées entre les inhibiteurs de Gen1 et Gen3 laissent à penser que des mécanismes différents peuvent intervenir dans ces deux électrolytes en présence simultanée de deux additifs.

Dans un premier l'interaction entre les additifs de l'électrolyte Gen1 a été étudiée. Pour cela des expériences de voltampérométrie ont été réalisées avec cette configuration. Les résultats sont tracés sur la figure III.32 aux-quels ont été ajoutées les courbes de l'électrolyte vierge et avec inhibiteur.



(a) Voltampérométrie cyclique sur cuivre avec l'électrolyte Gen1 vierge, avec inhibiteur et à deux additifs



(b) Chronopotentiogrammes de l'électrolyte Gen1

FIGURE III.32 – Analyses du dépôt de cuivre à deux additifs avec l'électrolyte Gen1.

La figure III.32a met en évidence que la présence d'accélérateur en solution permet de lever plus tôt, c'est-à-dire à plus faible surtension, l'inhibition au cours du balayage aller. En effet, l'inhibition est levée pour un potentiel d'environ -200mV/ECS en présence d'inhibiteur alors qu'elle démarre à environ -100mV lorsque l'accélérateur est ajouté. Dans cette dernière expérience, pour de fortes surtensions, le courant limite de diffusion du cuivre est atteint, ce qui permet de conclure que l'inhibition est totalement levée. Lors du balayage retour, la courbe épouse le tracé de celle correspondant à l'électrolyte vierge, l'inhibition reste levée. Le résultat est l'apparition d'une hystérésis lors du cyclage, qui est caractéristique de l'adsorption compétitive de l'accélérateur vis-à-vis de l'inhibiteur. L'accélérateur déplace l'inhibiteur, notamment à plus forte surtension (l'accélérateur s'adsorbe plus fortement à plus forte surtension). Une fois adsorbé, l'accélérateur surnage sur le dépôt et empêche la ré-adsorption de l'inhibiteur. Cet effet est mis en évidence grâce aux cycles 2 à 5, pour lesquels la levée de l'inhibition intervient encore plus tôt que ce qui a pu être observé pour le cycle 1. En effet, à partir du deuxième cycle, il reste une présence résiduelle d'accélérateur en surface qui accélère le dépôt. La faculté des molécules d'accélérateurs à déplacer celles d'inhibiteur observée par chronopotentiométrie (figure III.32b.b). L'observation des deux courbes montre que dans le cas de l'électrolyte à deux additifs, une surtension cathodique, similaire à celle obtenue avec inhibiteur, apparaît initialement. Cependant, le saut de potentiel est moins important en présence d'accélérateur. Alors qu'en présence d'inhibiteur, la surtension cathodique reste constante au cours du temps, en présence des deux additifs cette surtension diminue progressivement. Cette diminution se poursuit pour se rapprocher de la surtension de dépôt en l'absence d'additifs. Ce comportement est caractéristique d'une adsorption rapide de l'inhibiteur, mitigée par celle de l'accélérateur, suivie d'un déplacement progressif de l'inhibiteur par l'accélérateur. En conclusion, l'électrolyte Gen1

semble opérer selon le même mécanisme que celui mis en jeu pour le remplissage des structures damascènes : adsorption rapide d'un inhibiteur, suivie par l'adsorption compétitive de l'accélérateur. Ce mécanisme est performant dans le cas de petites structures remplies en quelques secondes (l'accélérateur a le temps de s'accumuler au fond des structures, mais pas de se redistribuer sur toute la surface). En revanche, dans le cas des TSVs, ce mécanisme est moins adapté. En effet, la concentration d'accélérateur a le temps de s'homogénéiser entre la surface et le fond du TSV, ce qui annule le différentiel de vitesse de dépôt entre le fond et le haut des motifs. En revanche, un différentiel de concentration en inhibiteur peut être maintenu entre le haut et le fond du motif. En effet, cet additif diffuse lentement (ce qui a été confirmé par la figure III.32) ce qui engendre une concentration plus importante dans le haut du motif. Ce différentiel de concentration est donc probablement le principal mécanisme de remplissage superconforme dans le cas de Gen1. Cela est confirmé par le profil de remplissage en forme de V observé avec cet électrolyte (voir figure III.15). Ce profil est caractéristique d'un gradient de concentration en inhibiteur.

Le mécanisme de remplissage superconforme qui intervient avec l'électrolyte Gen1 est à présent identifié, reste à comprendre quel mécanisme est responsable de l'obtention d'un profil de remplissage différent avec l'électrolyte Gen3 (figure III.15 et III.16).

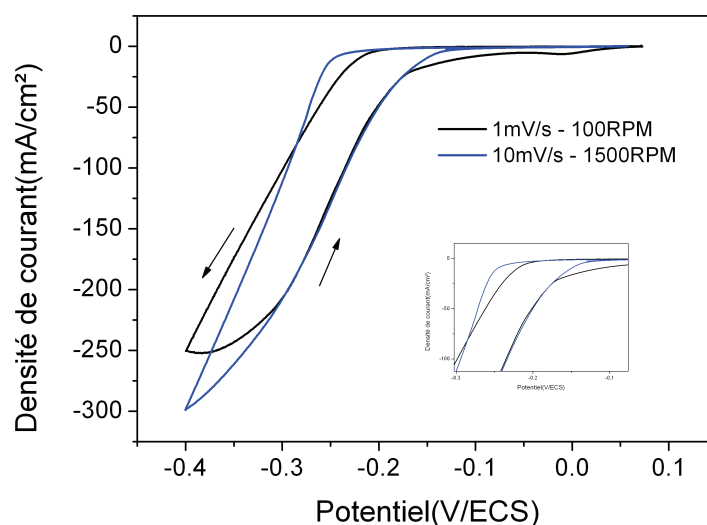
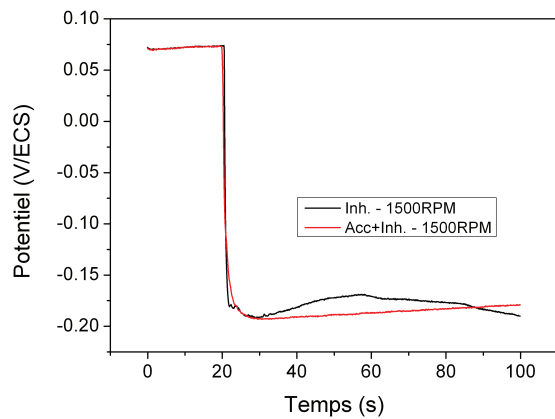


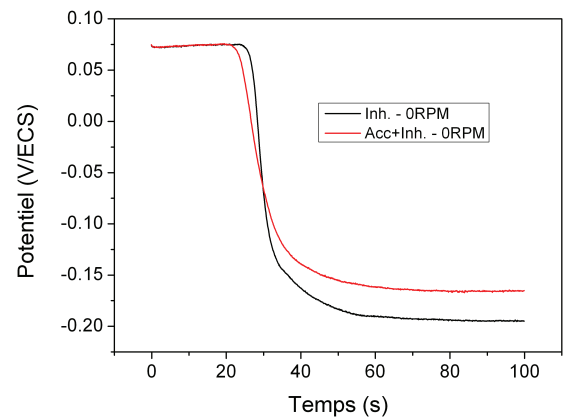
FIGURE III.33 – Voltampérométrie sur cuivre avec l'électrolyte Gen3 avec accélérateur et inhibiteur, à différentes vitesses de rotation et différentes vitesses de balayage.

La figure III.33 présente un cycle de voltampérométrie cathodique réalisé avec inhibiteur et en présence simultanée d'accélérateur. L'observation de cette figure montre un comportement totalement différent de ce qui a pu être observé précédemment avec l'électrolyte Gen1. En effet, l'ajout d'ac-

célérateur ne modifie pas de façon significative la réponse du système. La levée d'inhibition n'est pas plus précoce, et l'hystérésis (entre les balayages aller et retour) est pour l'essentiel semblable. Cette observation est confirmée par des expériences de chronopotentiométrie où deux cas ont été étudiés : avec agitation (rotation de 1500RPM de l'électrode) et au repos (voir figure III.34). Dans le cas où l'électrode est en rotation, contrairement à ce qui est observé avec l'électrolyte Gen1, l'inhibition est identique en présence d'accélérateur. Cela est concordant avec l'hypothèse d'un inhibiteur fortement adsorbé sur la surface, que l'accélérateur ne parvient pas à déplacer. L'expérience menée hors convection forcée (figure III.34.b) précise cette observation. Dans ce cas, en présence d'accélérateur, une surtension cathodique légèrement plus faible est observée. Cette dernière correspond à une levée partielle de l'inhibition due à l'accélérateur. Dans ce cas, il est probable que l'approvisionnement plus difficile en inhibiteur laisse le temps à l'accélérateur de s'adsorber sur la surface.



(a) Chronopotentiogrammes réalisés avec rotation de l'électrode à 1500 RPM



(b) Chronopotentiogrammes réalisés sans rotation de l'électrode

FIGURE III.34 – Chronopotentiogrammes avec l'électrolyte Gen3 avec accélérateur+inhibiteur et inhibiteur.

Ces observations permettent de mieux comprendre le mécanisme du remplissage superconforme observé avec l'électrolyte Gen3. Ce dernier est essentiellement lié au comportement particulier de l'inhibiteur, qui rend irréversible la levée de l'inhibition. Cet inhibiteur s'adsorbe rapidement et fortement à la surface du cuivre. Cependant, la forte profondeur des TSVs associée à sa faible diffusion font que l'inhibiteur s'adsorbe moins au fond des motifs. Comme dans le cas de Gen1, un gradient de concentration en inhibiteur s'établit dans le motif, et se traduit par un profil en V des parois du TSV en cours de remplissage (voir figure III.16). Les difficultés d'accès de l'inhibiteur au fond du motif laisse le temps à l'accélérateur, qui diffuse rapidement, d'atteindre le fond du motif et

de s'y adsorber (cas similaire aux observations effectuées en chronopotentiométrie sans convection forcée). Dans cette zone, le dépôt est fortement accéléré. Lorsque le dépôt progresse et que l'inhibiteur déjà adsorbé en surface se trouve piégé dans le film de cuivre (observation faite précédemment avec l'inhibiteur seul), cela devient irréversible : l'inhibiteur n'a plus le temps de s'adsorber sur la surface du cuivre (ce qui correspond à la région 4 du voltampérogramme de la figure III.27). A partir des chronopotentiogrammes de la figure III.34, un dépôt réalisé à -3 mA/cm^2 avec accélérateur et inhibiteur correspond à une surtension de 190 mV. Ainsi en reportant sur le voltampérogramme de la figure III.32a, il est possible d'estimer les densités locales de courant. L'aller du voltampérogramme permet de déterminer la densité de courant en surface et sur les flancs alors que le retour correspond à la situation en fond de via. La densité de courant en fond de via est donc 50 fois plus élevée, ce qui confirme l'accélération du dépôt par le fond et donc le fait que l'inhibiteur frais en solution n'a pas le temps de s'adsorber sur la surface qui croît. En conclusion, l'électrolyte Gen3 procède selon un nouveau mécanisme d'action des additifs pour la réalisation d'un remplissage superconforme. En effet, contrairement aux électrolytes plus classiques, l'accélérateur n'a que peu d'effet sur l'action de l'inhibiteur. En résumé, le remplissage superconforme est essentiellement le résultat de la désinhibition irréversible (ce qui correspond à l'hypothèse précédent incorporation de l'inhibiteur pendant le dépôt), l'accélérateur servant essentiellement de facteur déclenchant en occupant la surface en fond de motif afin d'empêcher l'adsorption d'inhibiteur dans cette zone.

III.4.6 Composition et microstructure du cuivre dans les motifs (électrolyte Gen3 à 3 additifs)

L'impact des deux principaux additifs de l'électrolyte Gen3 sur la cinétique a été étudié et l'hypothèse de l'incorporation de l'inhibiteur au cours du dépôt dans le cuivre a pu être formulée. Ainsi l'analyse de la composition des films de cuivre déposés va permettre de vérifier cette dernière. En effet, les éléments organiques qui permettent d'obtenir un remplissage par le fond ont également tendance à laisser des traces dans les couches déposées. De plus, il est primordial de vérifier la présence d'impuretés qui sont susceptibles de provoquer des dysfonctionnements dans le temps. Différents éléments chimiques peuvent être observés dans les films de cuivre déposés avec un électrolyte tel que Gen3. Les principaux contaminants en provenance des additifs qui peuvent être observés sont le carbone (C), le chlore (Cl), le soufre (S), l'oxygène (O) et l'hydrogène (H). Ainsi, la contamination chimique de la couche de cuivre a été mesurée par le biais de la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Le profil obtenu représente la contamination des espèces en fonction de la profondeur d'abrasion (figure III.35).

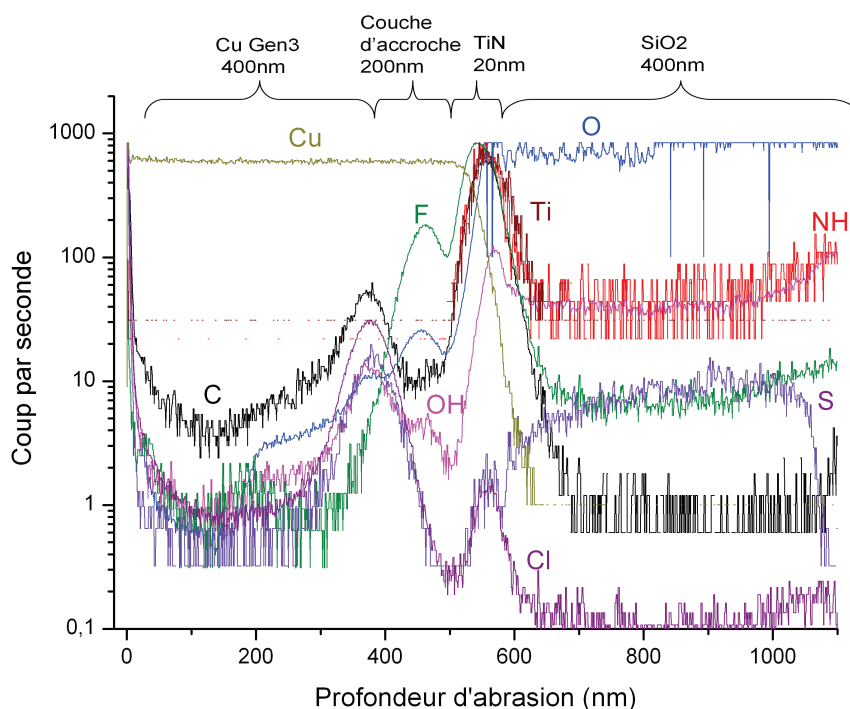


FIGURE III.35 – Contamination chimique d'un film de cuivre déposé avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de cette figure. Dans un premier temps, il est important de noter la présence d'un pic de Cl à l'interface entre la couche d'accroche et le cuivre déposé par électrolyse. En effet, la présence de cet élément à l'interface vient étayer l'hypothèse faite dans la partie III.4.4 et attribuant la présence d'un épaulement au démarrage du dépôt à la formation d'un précipité adsorbé $CuCl_{ads}$. De plus, l'observation d'échantillons comprenant des TSVs remplis avec cet électrolyte ont été analysés par imagerie ionique (voir figure III.36).

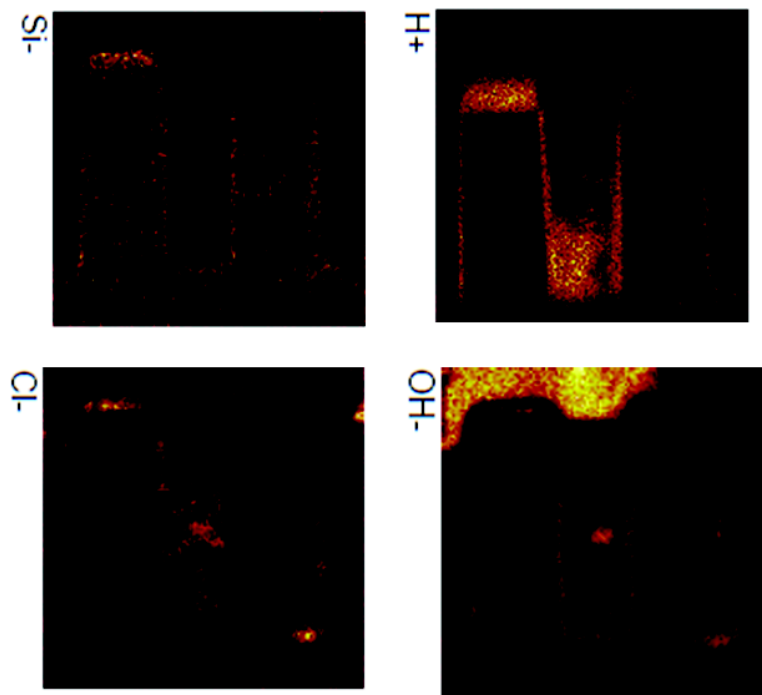


FIGURE III.36 – Imagerie de la contamination chimique avant recuit déposé avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs.

La figure III.36 permet d'observer des zones préférentielles d'adsorption des additifs et notamment des ions chlorures. En effet, l'observation de ces images montre une plus forte présence de chlore sur champ et à l'ouverture du via, ce qui est en accord avec le déroulement du remplissage au cours du temps (voir figure III.16).

D'autres éléments chimiques tels que C, OH, S, et O sont également présents en fortes quantités à l'interface. Ces éléments sont présents dans les électrolytes de dépôt de cuivre : le soufre (accélérateur), de l'oxygène (accélérateur et inhibiteur), l'hydrogène et le carbone (les trois additifs). Cette forte contamination organique indique une forte incorporation des additifs lors du démarrage du dépôt. De plus, le profil de la concentration en carbone dans le film déposé révèle une importance de cet élément sur toute l'épaisseur déposée. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la dégradation de l'inhibiteur procède par incorporation de ce dernier dans le cuivre, et cause l'hystérésis observée lors des expériences de voltampérométrie en présence d'inhibiteur.

Dans le but d'éliminer ces différentes impuretés présentes au sein du dépôt mais également de stabiliser la microstructure du cuivre, un recuit de recristallisation est réalisé à une température de 400°C. La stabilisation de la microstructure du cuivre se fait par croissance des grains, qui permet d'obtenir de meilleures performances électriques, par relaxation des contraintes et par texturation. L'élimination des contaminants présents au sein du cuivre est nécessaire, car ils peuvent constituer

une source de défaillance de la structure lors de l'application d'un courant prolongé.

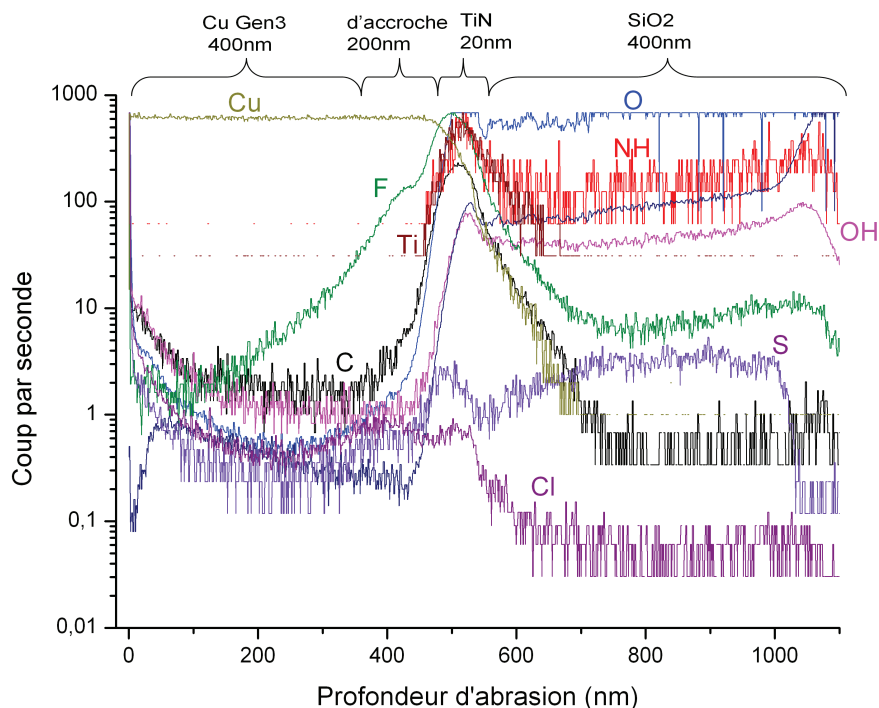


FIGURE III.37 – Contamination chimique d'un film de cuivre déposé avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs et recuit pendant 1h à 400°C

La figure III.37 montre que le recuit de stabilisation de la microstructure du cuivre semble efficace puisque tous les éléments présents dans la couche ont été éliminés, notamment ceux présents à l'interface entre le dépôt et la couche d'accroche.

Les films de cuivre, recuits et non recuits, déposés à partir de l'électrolyte Gen3 ont également été analysés par diffraction des rayons X afin d'étudier l'effet du recuit sur la microstructure. La figure III.38 représente les diagrammes de diffraction de films de cuivre réalisés en présence des trois additifs. Les films de cuivre réalisés dans ces conditions présentent les pics du cuivre suivants (111), (200), (220) et (311).

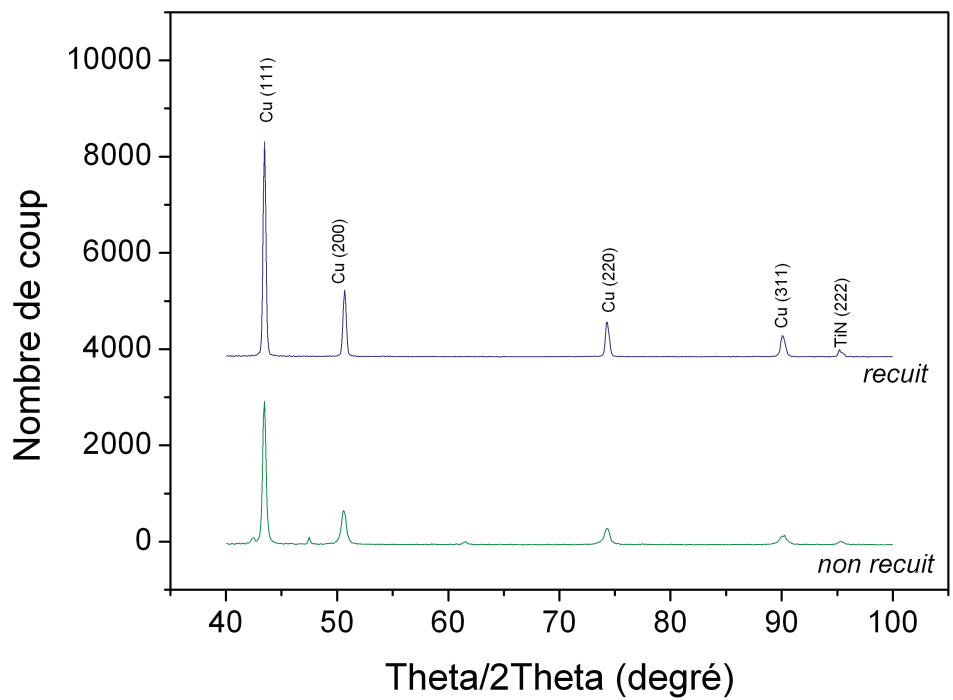


FIGURE III.38 – Diagramme de diffraction X de films de cuivre recuit et non recuit déposés avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs.

	Rapport des pics (111) et (200)	Taille de cristallites (111) (nm)
Electrolyte Gen3 à 3 additifs	3,7	75
Electrolyte Gen3 à 3 additifs après recuit	3,6	90

TABLE III.4 – Récapitulatifs des résultats obtenus par analyses des données de diffraction pour l'électrolyte Gen3.

Après un recuit à 400°C, le dépôt de cuivre présente la même absence de texturation (111) qu'un échantillon non recuit. L'étude des pics de diffraction (111) montre que la taille de grains calculée à partir de la formule de Scherrer est finalement proche entre un cuivre non recuit et un cuivre recuit.

Afin de confirmer ces résultats, les mesures par diffraction des électrons rétro-diffusés permettent également la visualisation des tailles de grains mais aussi leur orientation cristalline. La cartographie

en contraste d'orientation sur un TSV après remplissage avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs, est représentée à la figure III.39. Le code couleur employé définit la direction cristallographique. Ainsi, les grains rouges ont une direction (100), les grains bleus ont une direction (111) et les grains verts ont une direction (110).

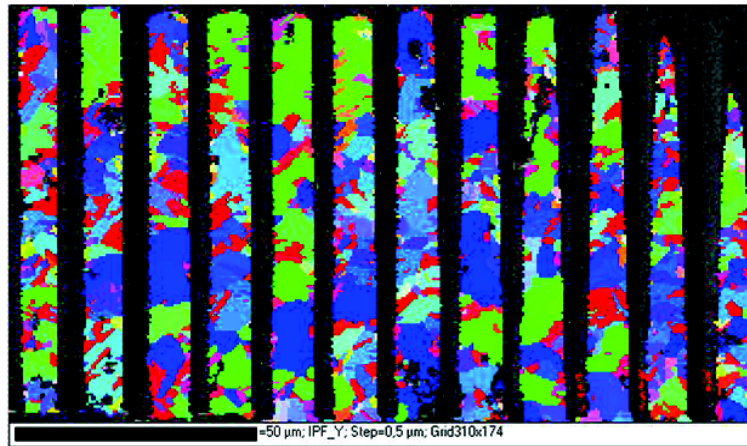


FIGURE III.39 – Analyse EBSD dans un TSV après remplissage avec l'électrolyte Gen3 à 3 additifs.

Ces images permettent de visualiser la structure granulaire des TSV : une assez grande variété de taille de grains est observée dont certains, certains occupant toute la largeur d'un via (10 μm). Il est intéressant de noter une plus forte présence de grains de petites tailles en sommet de TSV et sur champ, ce qui est en accord avec une adsorption privilégiée de l'inhibiteur dans ces régions.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les performances d'électrolytes d'ancienne et de nouvelle génération ont été étudiées pour plusieurs tailles de TSV. Ces travaux ont montré les limitations qui peuvent être posées par l'électrolyte Gen1 lorsque la structure à remplir devient trop profonde alors que dans ce cas l'électrolyte Gen3 permet un remplissage sans défaut. Afin de comprendre ce qui peut provoquer cette différence, l'effet des différents additifs sur la cinétique de dépôt dans le cas de Gen1 et Gen3 a été analysé. Des cycles voltampérométriques sur platine et sur cuivre ont été réalisés. Les résultats suggèrent que l'inhibiteur de Gen3 contrairement à celui de Gen1, s'adsorbe fortement et irréversiblement sur la surface de cuivre. En conséquence, l'accélérateur a un rôle différent dans les deux électrolytes. Dans le cas de Gen1, il permet de lever l'inhibition due à l'inhibiteur alors que pour Gen3, il occupe la surface pour empêcher l'adsorption de l'inhibiteur. Dans les deux cas, une augmentation de la cinétique de dépôt est alors possible dans la zone où l'accélérateur est présent.

Enfin, la caractérisation de dépôts plans a permis de conclure sur l'influence des additifs contenus dans l'électrolyte Gen3 sur les propriétés microstructurales mais également de venir confirmer l'incorporation de l'inhibiteur pendant le dépôt. Même si des analyses ont montré l'incorporation d'impuretés pendant le dépôt, il a été démontré qu'un traitement thermique réalisé à une température de 400°C permet d'éliminer leurs présences.

Ces constations mettent en évidence des mécanismes d'action assez différents pour les deux électrolytes, notamment par l'impact de l'accélérateur. A partir de travaux de simulation récemment publiés [70], il est possible de proposer un mécanisme expliquant le phénomène de remplissage bottom-up tel que celui observé pour Gen3. Ces travaux sont en fait basés principalement sur l'étude de nouveaux inhibiteurs, proches du nivelant utilisé pour le remplissage de structure damascène, qui sont peu déplacés de la surface du substrat par l'accélérateur. Dans les motifs profonds tels que les TSVs, l'inhibiteur joue un rôle très différent de celui dont il est responsable dans l'intégration damascène. Ainsi, il contribue réellement, souvent de manière critique, à la réussite du remplissage de TSVs. Pour le remplissage de structures damascène, les nivelants sont utilisés en faible concentration afin qu'il n'y ait pas de diffusion dans les structures et qu'aucune inhibition significative due à cet additif ne soit observée. Si des concentrations élevées de nivelant sont utilisées, une détérioration significative du résultat de remplissage est observée due au blocage excessif de l'accès à la surface par le nivelant. Pour les TSVs, le nivelant (ici inhibiteur) utilisé à des concentrations plus élevées, pénètre dans le via, mais seulement sur une courte distance. Cette diffusion peut être suffisante afin d'éviter un pincement à l'entrée du TSV mais également limitée ce qui évite une inhibition du dépôt en fond de structure. Comme observé avec les différentes analyses électrochimiques, l'accélérateur qui diffuse rapidement s'adsorbe en fond de via en laissant peu de sites actifs en surface pour l'inhibiteur. La croissance du cuivre démarre donc par le fond du TSV, le reste de la surface étant "passivée" par la présence de l'inhibiteur. Au cours du temps, le dépôt progresse tout en incorporant l'inhibiteur présent sur les flancs durant le remplissage et ce sans laisser le temps à d'autres molécules d'inhibiteurs de s'adsorber. Ce phénomène se poursuit jusqu'au remplissage complet de la structure. Ce nouveau mécanisme de remplissage présente l'avantage d'obtenir une faible épaisseur de cuivre déposée sur champ grâce à la forte inhibition du dépôt en surface. Une plus faible épaisseur de cuivre permet de faciliter l'étape de polissage mécano-chimique qui suit la métallisation.

Dans ce chapitre, le procédé de remplissage par électrolyse a été étudié et décrit. Il a été démontré que ce dernier représente une solution efficace pour le remplissage de ces structures. A présent, dans le chapitre suivant, le dépôt électrolytique du cuivre va être étudié pour la réalisation d'une couche d'accroche.

Etude de l'électrolyte de dépôt d'une couche d'accroche

IV.1 Introduction	111
IV.2 Application du procédé SLE à la métallisation des TSVs	112
IV.2.1 Electrolyte de dépôt	112
IV.2.2 Premiers résultats	112
IV.2.3 Étude de la nucléation	114
IV.3 Mise au point d'un traitement de surface	115
IV.3.1 Impact du traitement de surface sur le cuivre	117
IV.3.2 Impact du traitement de surface sur les barrières TiN et TaN/Ta	120
IV.4 Intégration du procédé SLE avec traitement de surface	130
IV.4.1 Procédé SLE dans les TSVs	130
IV.4.2 Impact de la densité de courant sur le procédé	131
IV.4.3 Intégration du SLE dans la séquence de métallisation	132
IV.4.4 Performances électriques	134
IV.5 Évaluation du procédé de dépôt Direct on Barrier	138
IV.6 Conclusions	140

IV.1 Introduction

Comme précisé dans le chapitre 1, cette thèse s'intéresse au remplissage des TSVs mais également à l'utilisation des méthodes électrochimiques pour la réalisation d'une couche d'accroche. En effet, les enjeux liés à cette étape ont déjà été évoqués au sein du chapitre 1, mais il faut tout même rappeler la difficulté de réaliser une couche continue et conforme à l'intérieur du TSV par la technique de dépôt usuelle : la pulvérisation cathodique.

La figure IV.1 représente un essai de remplissage d'un TSV à partir d'une couche d'accroche déposée par PVD dont l'épaisseur a volontairement été réduite à 50 nm.



FIGURE IV.1 – Essai de remplissage réalisé directement sur une couche d'accroche en cuivre de 50 nm déposée par PVD ; TSV de 3 µm x 17 µm.

Le résultat de cette expérience est particulièrement éloquent puisqu'il montre que le dépôt électrolytique s'est déroulé correctement sur une profondeur d'environ 10 µm, mais qu'aucun dépôt n'a eu lieu au-delà. L'absence de cuivre en fond de structure permet de conclure à l'absence de la couche d'accroche continue dans cette zone : le dépôt ECD n'a pu se faire du fait de la forte résistivité de la barrière, le nitrure de titane (130Ω). Cette constatation montre que la réalisation de la couche d'accroche par PVD avec une épaisseur compatible avec les contraintes économiques ne peut être envisagée comme une solution viable pour la métallisation des TSVs ; cette étape joue donc un rôle critique pour la réussite de l'intégration 3D.

Dans ce chapitre, deux options utilisant le dépôt électrolytique de cuivre, alliant rapidité et faible coût, vont être considérées. Dans un premier temps, un procédé visant à réparer une fine couche d'accroche déposée par PVD (telle que celle utilisée dans la figure IV.1) sera envisagée, dans le but

de lui rendre un caractère continu et conforme. Cette technique devrait permettre de "reconstruire" la couche d'accroche dans les endroits plus résistifs, notamment sur la barrière, là où le cuivre ne s'est pas déposé. Ce procédé est appelé Seed Layer Enhancement ou SLE. Dans un second temps, le dépôt de la couche d'accroche directement sur la barrière métallique résistive sera étudié (sans dépôt de cuivre par PVD). Ce dépôt est appelé Direct on Barrier ou DoB.

IV.2 Application du procédé SLE à la métallisation des TSVs

IV.2.1 Electrolyte de dépôt

L'utilisation d'un électrolytique conventionnel, c'est-à-dire en milieu acide, n'est pas adaptée au cahier des charges industriel. En effet, la figure IV.1 a permis de mettre en évidence à quel point la couche d'accroche devient fine à mesure que la profondeur augmente. Ainsi, l'utilisation d'un électrolyte acide peut entraîner localement une dissolution complète de la couche d'accroche lors des premiers instants de l'électrolyse. De plus, la résistance de la couche d'accroche augmente la chute ohmique entre le bord et le centre du substrat, pouvant entraîner des problèmes concernant l'uniformité du dépôt dans un électrolyte très conducteur. Afin de tenir compte de ces éléments, un électrolyte faiblement conducteur et alcalin a été mis au point pour le développement des procédés SLE et DoB.[55] Cet électrolyte a déjà été décrit au sein du chapitre 2. Il contient un agent complexant, l'éthylènediamine, qui permet de stabiliser les ions Cu^{2+} en solution sous la forme $Cu(En)_2^{2+}$. Cet électrolyte sera utilisé pour la réalisation de la couche d'accroche.

IV.2.2 Premiers résultats

Des travaux déjà réalisés pour la réparation de la couche dans le cadre des applications dites Damascène ont été le point de départ de ces études. [65, 55] Les différents procédés ont été réalisés et optimisés au sein de l'équipement industriel. Le procédé mis au point utilise une forme de courant pulsé (figure IV.2) et a été évalué et optimisé pour obtenir une couche d'accroche conforme dans des TSVs.

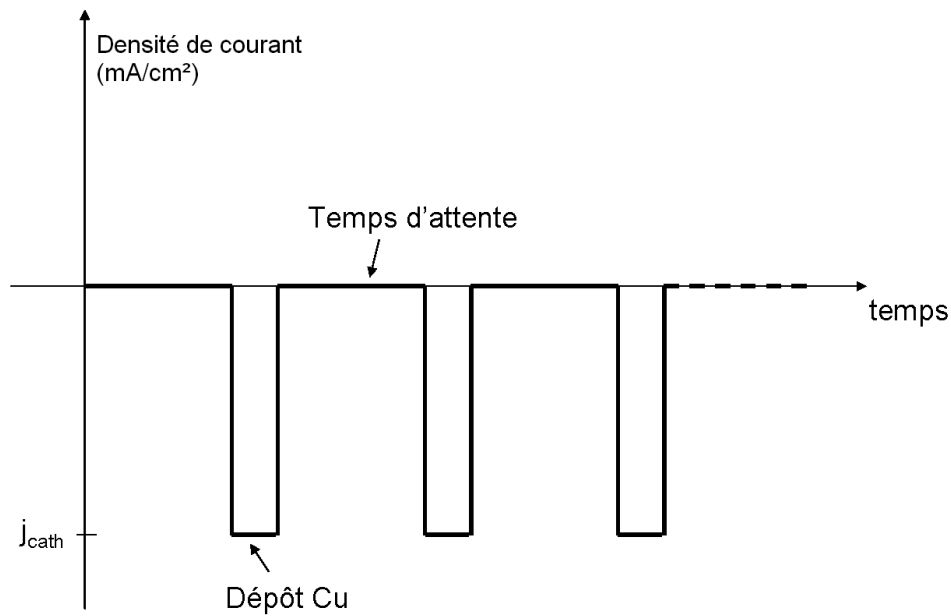


FIGURE IV.2 – Forme de courant pulsé utilisé pour le dépôt de la couche d'accroche.

L'étude a débuté à partir de substrats comprenant des TSVs d'une profondeur de $17\text{ }\mu\text{m}$ revêtus d'une couche barrière de 20 nm en TiN et d'une couche d'accroche en cuivre PVD d'une épaisseur de 50 nm . Le dépôt SLE a été réalisé par application d'une densité de courant pic de -10 mA/cm^2 pendant 10 ms lors de cycles d'une durée de 100 ms . La densité de courant moyenne au cours de ce procédé était donc de -1 mA/cm^2 . La figure IV.3 montre le résultat de cette expérience.



FIGURE IV.3 – Image MEB d'un TSV de $3\text{ }\mu\text{m} \times 17\text{ }\mu\text{m}$ (Cu PVD 50 nm) après un dépôt électrolytique de 100 nm pour la réparation de la couche d'accroche.

La figure IV.3 met en évidence une couche presque continue après réparation de la couche d'accroche. Toutefois, au fond du motif, là où l'électrolyte de remplissage n'avait pas été capable de

déposer de cuivre (cf figure IV.1), le dépôt SLE est constitué d'une agglomération de nodules et non d'une couche continue. Dans un premier temps afin de s'assurer que les nodules observés sont bien constitués de cuivre, l'échantillon a été analysé par la technique d'analyse dispersive en énergie (EDX : energy dispersive X-ray spectrometry) (figure IV.4).

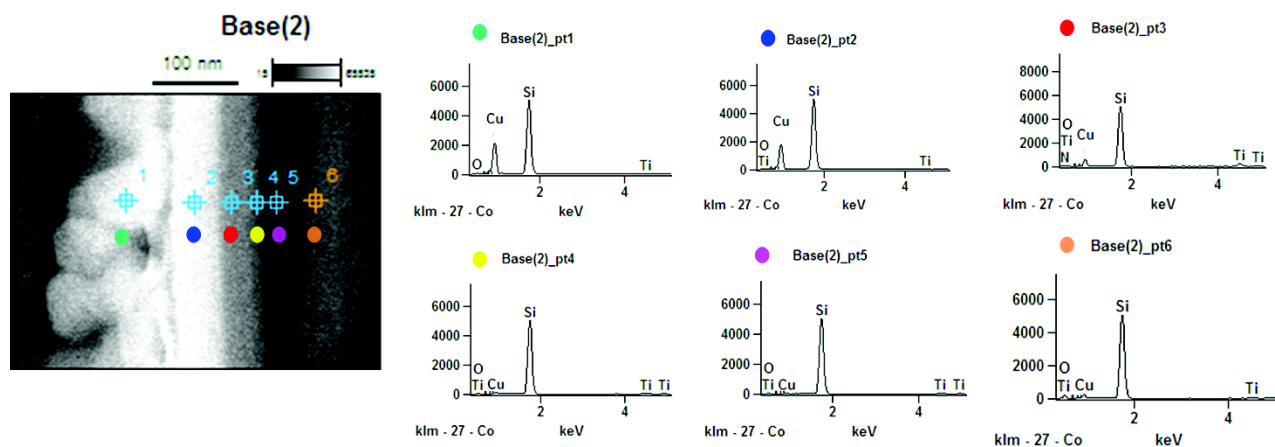


FIGURE IV.4 – Analyse EDX en plusieurs points de la zone composée de nodules au sein du TSV.

La figure IV.4 montre que les seuls éléments chimiques trouvés par EDX dans le fond du TSV sont le cuivre, le titane, le silicium et l'oxygène. Le silicium, l'oxygène et le titane proviennent des sous-couches et du substrat utilisé. Les nodules sont donc bien constitués de cuivre, et formés lors du dépôt de réparation de la couche d'accroche.

IV.2.3 Étude de la nucléation

Afin de comprendre la provenance de ces nodules, le même dépôt que celui réalisé dans la figure IV.3 a été reproduit sur un échantillon plan.

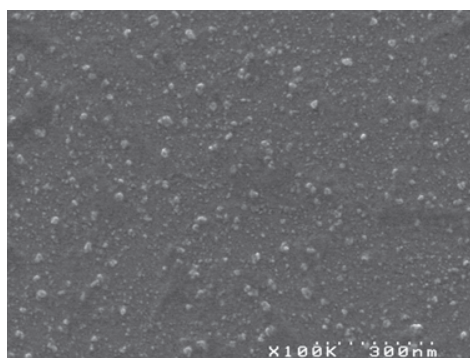


FIGURE IV.5 – Image MEB d'un dépôt de cuivre réalisée sur TiN (20 nm) d'une charge de $0,02 \text{ C/cm}^2$ correspondant à une épaisseur de 20 nm.

La figure IV.5 montre le résultat du dépôt électrolytique de cuivre sur TiN. Cette image permet de mettre en évidence une faible quantité de cuivre et confirme la faible densité de nucléation (9.10^9 nuclei/cm²) déjà observée au fond des TSVs. De même, la réalisation d'un cycle de volt-ampérométrie cathodique (figure IV.6) met en évidence qu'une forte surtension est nécessaire pour l'initiation du dépôt de cuivre. Ce résultat indique que la nucléation du cuivre à la surface du substrat est inhibée aux faibles potentiels.

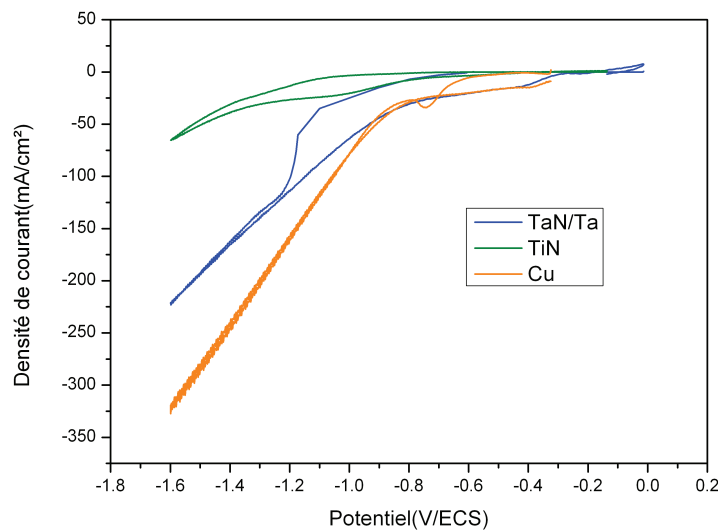


FIGURE IV.6 – Voltampérogramme du dépôt de cuivre SLE sur Ta, TiN et Cu.

Le phénomène d'inhibition entraînant une faible nucléation peut être attribué à plusieurs facteurs qui peuvent être la chute ohmique due à la profondeur du via ou encore la présence d'oxyde natif à la surface du TiN. En effet, ce matériau est connu pour former une couche de passivation en surface lors de sa mise à l'air [25, 26]. De plus, cette dernière hypothèse aggrave encore l'effet de la chute ohmique en augmentant localement la résistance de la couche de par la présence de l'oxyde natif.

IV.3 Mise au point d'un traitement de surface

Dans le but de vérifier si de l'oxyde natif présent en surface est responsable des problèmes de nucléation observés, un procédé de traitement de surface a été ajouté dans la séquence de métallisation. Différentes techniques permettant la désoxydation d'une surface sont disponibles, telles

que le traitement par plasma [71], cependant dans le cadre de cette étude, la solution retenue est celle d'un traitement de surface électrochimique puisque ce dernier est réalisé au sein du même équipement que le dépôt, permettant un meilleur enchaînement et, par conséquent, la diminution des risques de réoxydation de la surface.

Le traitement de surface retenu est réalisé à partir d'un électrolyte support constitué d'acide borique H_3BO_3 qui joue le rôle de tampon dont le pH a été porté à 9,5 par l'ajout de TMAH. Ce traitement de surface est réalisé au sein de l'équipement industriel et consiste en l'application d'un courant cathodique pendant 1 minute.

Dans un premier temps, un test de voltampérométrie cyclique a été réalisé en cellule électrochimique dans l'électrolyte de traitement de surface sur électrode de platine (voir figure IV.7). Le platine est connu bien connu pour sa grande stabilité électrochimique.

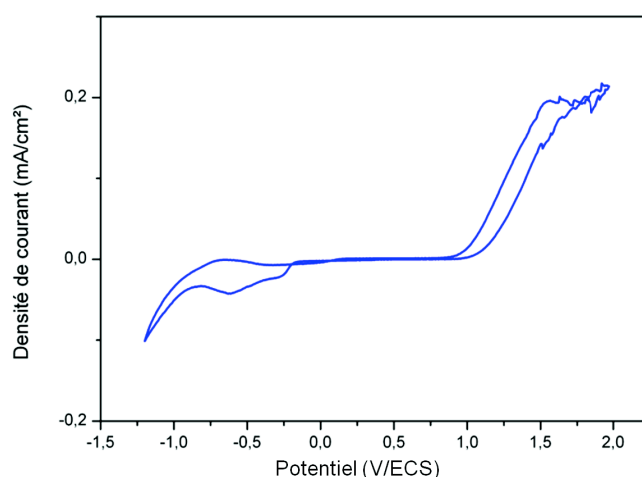


FIGURE IV.7 – Voltampérogramme dans l'électrolyte de traitement de surface sur électrode de platine.

La figure IV.7 montre qu'il n'y a pas de réaction autre que les réactions d'oxydation et de réduction de H_2O au cours de la réalisation du voltampérogramme. Les faibles valeurs de densité de courant relevées aux potentiels cathodiques lors du retour proviennent de l'oxygène dissout dans l'électrolyte. Cette expérience permet de mettre en évidence qu'aucune espèce active n'est présente en solution. La solution utilisée est donc bien un électrolyte support. Le même type d'analyse va être à présent mené pour les autres matériaux afin de permettre de déterminer l'efficacité du traitement de surface et quel processus a lieu à la surface de ce matériau.

IV.3.1 Impact du traitement de surface sur le cuivre

L'impact du procédé sur un substrat de cuivre d'une épaisseur de 50 nm déposé par PVD a été étudié. Comme pour l'électrode de platine, une voltampérométrie cyclique a été réalisée à la surface du cuivre (voir figure IV.8) afin de détecter des vagues montrant l'effet du procédé sur la surface.

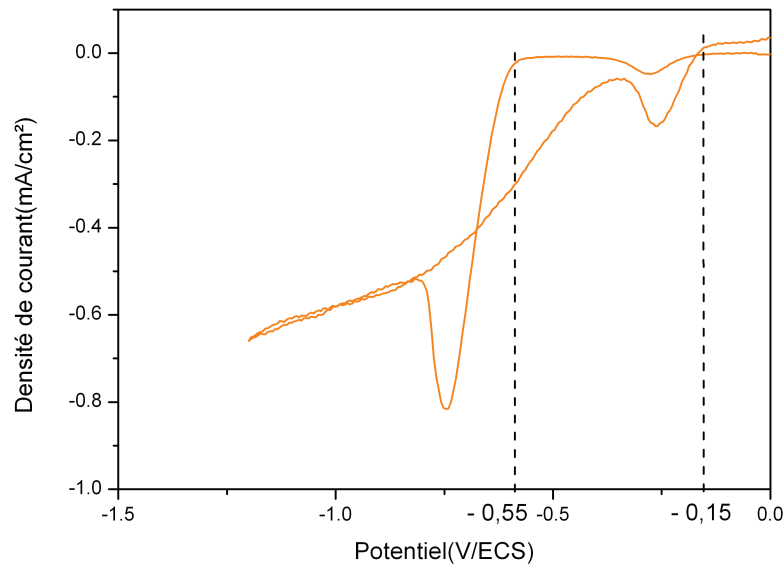
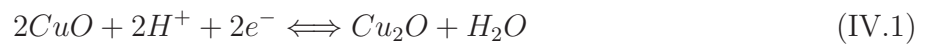
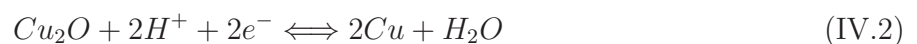


FIGURE IV.8 – Voltampérogramme dans l'électrolyte de traitement de surface sur électrode de cuivre.

La figure IV.8 met en évidence deux vagues de réductions, chacune étant liée à une réaction intervenant à la surface au cours du traitement. La première vague apparaît à un potentiel de - 0,15 V/ECS (soit 0,9 V/ENH). A partir du diagramme de Pourbaix du cuivre cette réaction peut être attribuée à :



La seconde vague de réduction intervient à un potentiel de - 0,55 V/ECS (soit - 0,3 V/ENH). Cette réaction correspond à :



Ces résultats montrent que le procédé de traitement de surface électrochimique est efficace pour désoxyder la surface du cuivre. Des mesures d'angles de goutte à la surface ont été menées afin

d'étudier l'évolution à l'air de la surface de cuivre ainsi traitée. Une surface oxydée étant plus hydrophobe, il est en effet possible d'identifier par cette technique le caractère réversible du procédé.

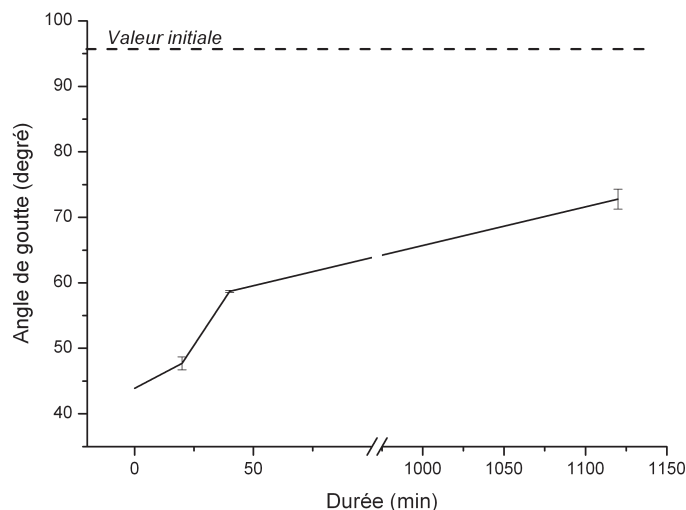


FIGURE IV.9 – Évolution de la valeur d'angle de goutte de l'eau sur la surface cuivre préalablement désoxydée.

La figure IV.9 présente le résultat de la mesure d'angle immédiatement après application du procédé de traitement de surface, la valeur de l'angle de goutte diminue fortement, ce qui traduit un caractère plus hydrophile qu'avant traitement. Cependant, la valeur d'angle de goutte réaugmente progressivement au cours du temps. Cela indique que la surface a tendance à reformer un oxyde en surface, mais avec une cinétique assez lente (après 20h, la valeur initiale n'est toujours pas atteinte).

Le bénéfice du procédé de traitement sur le cuivre vient d'être démontré. Afin de mieux évaluer son effet sur le dépôt de cuivre, un voltamogramme a été réalisé dans l'électrolyte de dépôt de la couche d'accroche avec et sans traitement (figure IV.10).

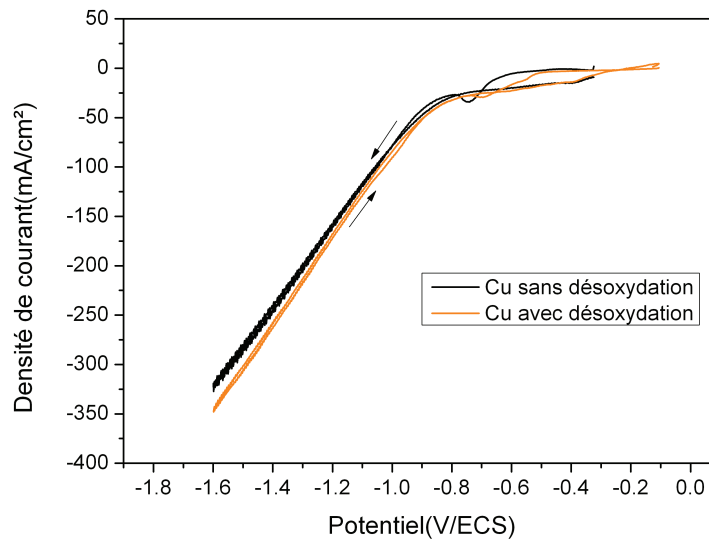


FIGURE IV.10 – Voltampérogramme sur cuivre avec et sans traitement de surface.

Ce résultat indique que dans le cas du dépôt réalisé après traitement de surface, l'inhibition observée précédemment est levée : la nucléation du cuivre nécessite moins d'énergie. En effet, l'augmentation de la densité de courant cathodique a lieu à plus fort potentiel.

Afin de réellement identifier la présence d'oxyde à l'interface entre le cuivre déposé par procédé électrolytique et la couche d'accroche en cuivre, des analyses de Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) ont été réalisées.

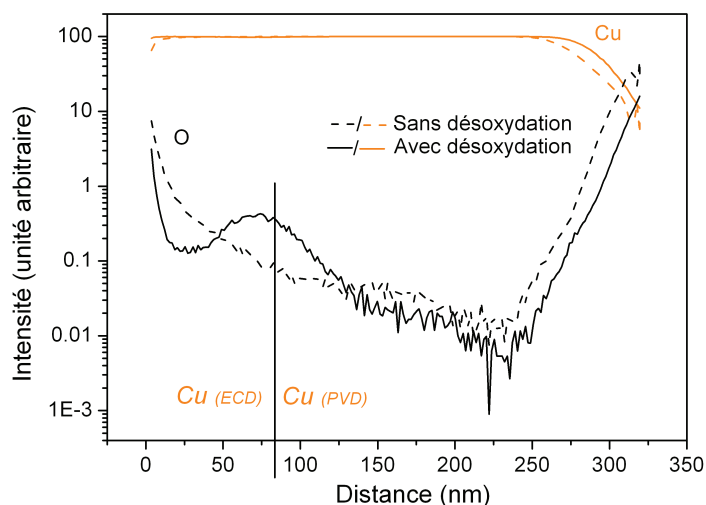


FIGURE IV.11 – Contamination en oxygène au sein de la couche de cuivre avec et sans traitement de surface sur cuivre

La figure IV.11 montre les profils du cuivre et de l'oxygène au sein de l'échantillon. A l'interface entre la couche d'accroche déposée par PVD et le dépôt SLE, il est possible d'identifier la présence d'un pic d'oxygène pour l'échantillon sans traitement de surface alors que ce dernier n'apparaît plus dans le cas de l'échantillon traité. Cela confirme l'efficacité du traitement électrochimique pour désoxyder la surface de la couche d'accroche en cuivre. Cela montre également l'intérêt d'utiliser cette étape pour désoxyder même les parties cuivrées, où elle n'est pas nécessaire *a priori*. En effet, elle permet d'éviter d'emprisonner de l'oxygène dans le cuivre et d'obtenir *in fine* un métal plus pur et de meilleure qualité dans le TSV.

IV.3.2 Impact du traitement de surface sur les barrières TiN et TaN/Ta

Toutefois, l'intérêt principal de ce traitement réside dans la désoxydation de la surface des barrières, afin de faciliter la nucléation du cuivre SLE. L'impact de ce traitement sur ces couches barrières va être maintenant étudié.

La figure IV.12 représente un voltampérogramme réalisé dans l'électrolyte de traitement de surface sur un échantillon sur lequel une couche de 20 nm de TiN a été déposée par MOCVD.

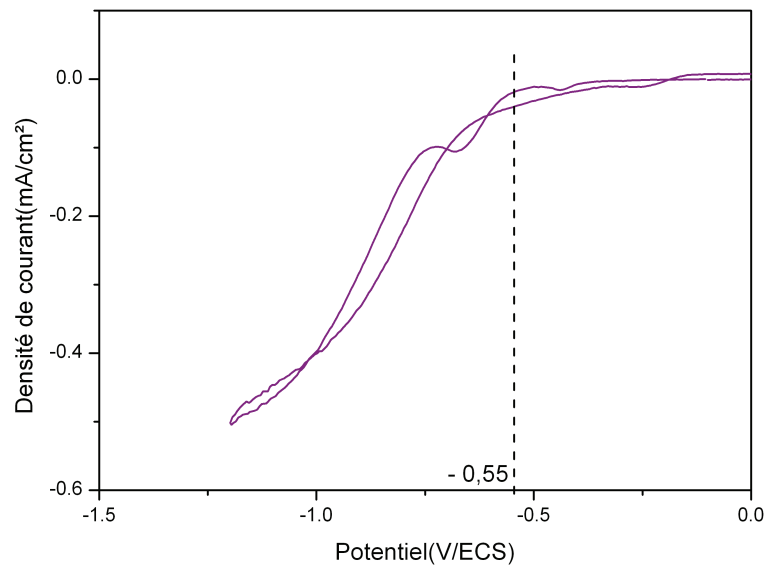
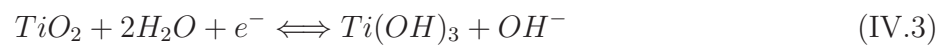


FIGURE IV.12 – Voltampérogramme sur électrode de TiN dans l'électrolyte de traitement de surface

Le voltampérogramme de la surface du TiN dans l'électrolyte de désoxydation (figure IV.12) met en évidence une vague de réduction à -0,55 V/ECS (-0,31 V/ENH) qui est attribuée à la réaction suivante :

[56]



Cette réaction a été identifiée grâce au diagramme de Pourbaix du titane (figure IV.13).[56]

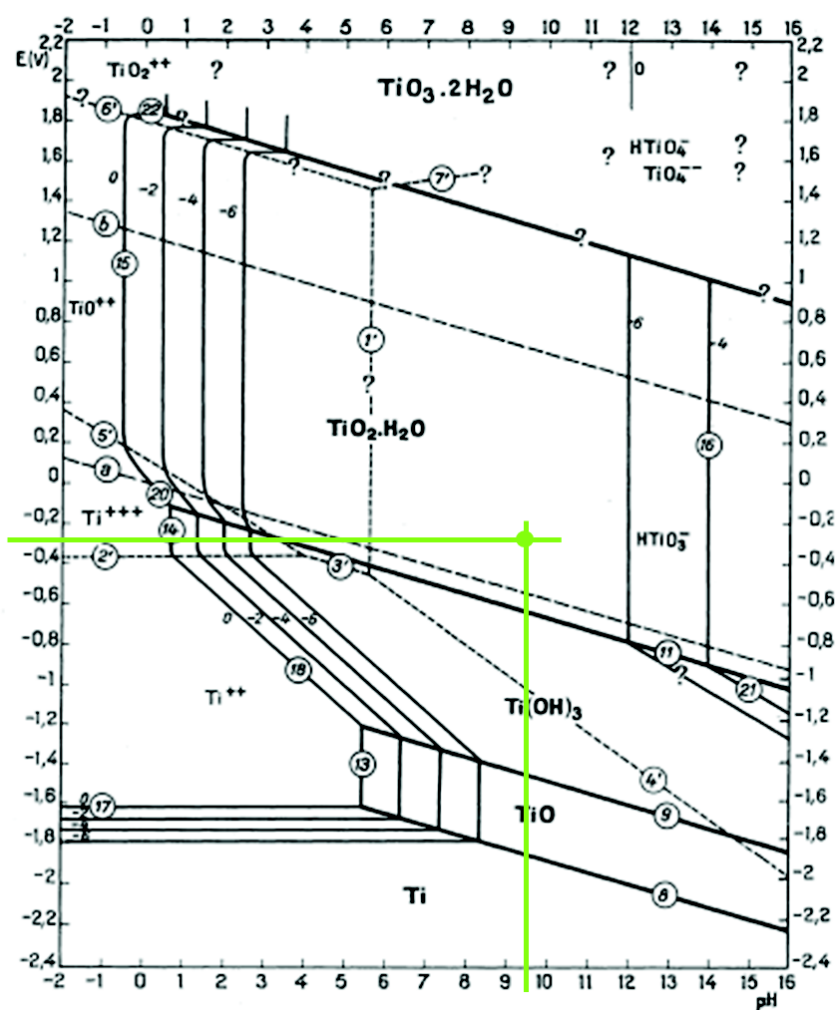


FIGURE IV.13 – Diagramme de Pourbaix de TiN.

Comme précédemment, l'évolution de l'angle de goutte au cours du temps a été observée. La figure IV.14 présente le résultat de la mesure pour la surface de TiN.

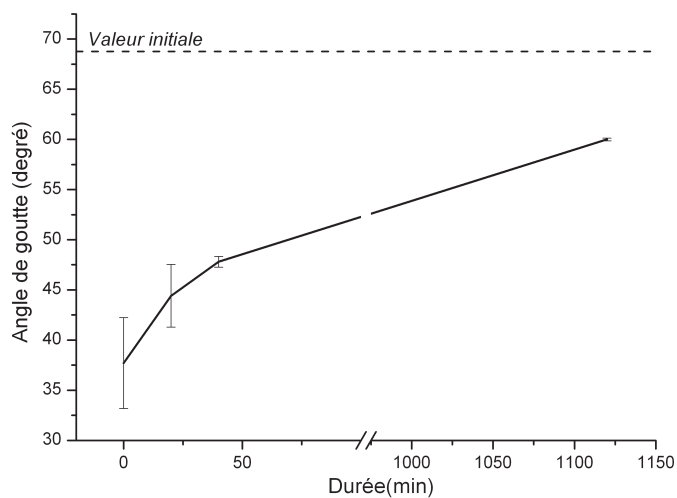


FIGURE IV.14 – Évolution de la valeur d'angle de goutte sur TiN préalablement désoxydée.

Comme dans le cas du cuivre, immédiatement après application du procédé de traitement de surface la surface de TiN devient plus hydrophile. Au cours de l'exposition à l'air, la surface reprend progressivement un caractère hydrophobe, indiquant une réoxydation de la surface. Toutefois, la cinétique de ce phénomène reste lente, puisqu'après 20h, la valeur initiale n'est pas atteinte.

La même étude est également réalisée sur l'autre type de barrière envisagée dans l'intégration : TaN/Ta.

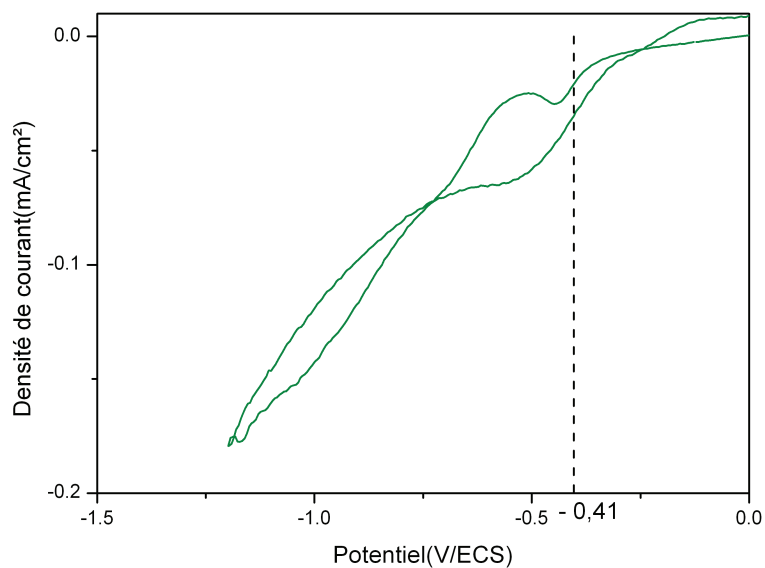


FIGURE IV.15 – Voltampérogramme dans l'électrolyte de traitement de surface sur électrode de Ta.

Le voltampérogramme de la surface du TaN/Ta dans l'électrolyte de désoxydation (figure IV.15) met en évidence une vague de réduction à -0,41 V/ECS (-0,17 V/ENH) correspond à la formation d'un acide tantalique. Cette réaction a été identifiée grâce au diagramme de Pourbaix du tantale (figure IV.16) [56]. En effet, pour une valeur de pH de -9,5 correspondant au pH de l'électrolyte, cette réaction correspond au potentiel observé sur le voltampérogramme.

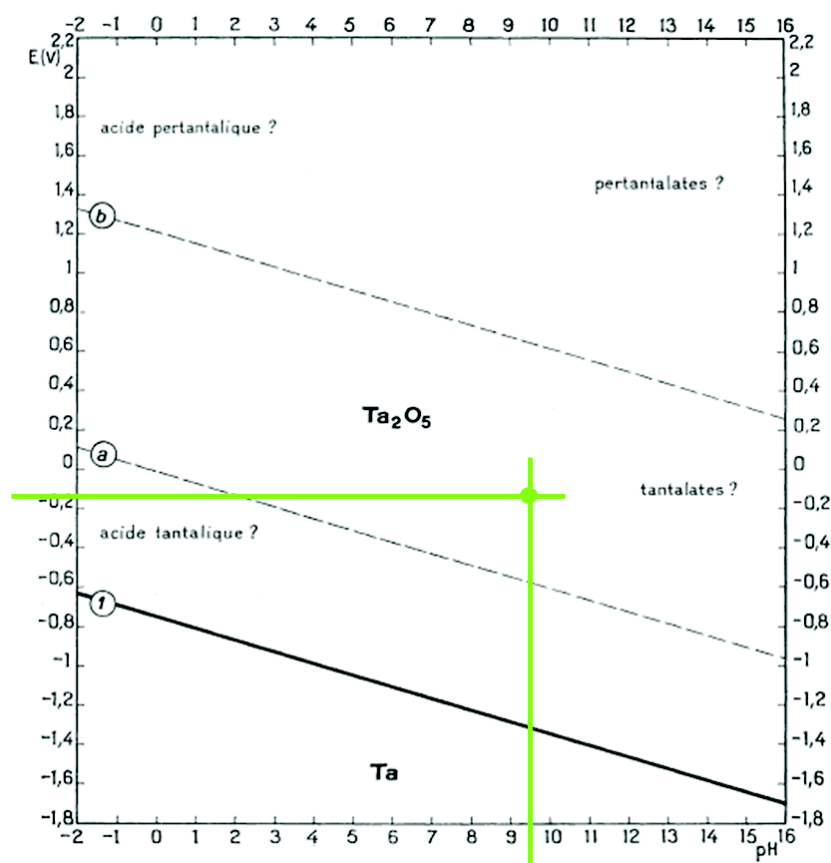


FIGURE IV.16 – Diagramme de Pourbaix du Ta.

Enfin le même type d'échantillon a permis de suivre l'évolution de la valeur de l'angle de goutte et de confirmer les résultats observés sur les autres matériaux. La figure IV.14 présente ce résultat.

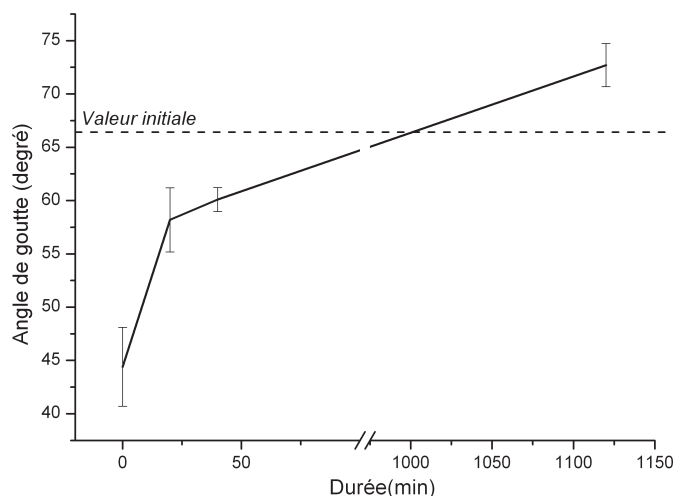


FIGURE IV.17 – Évolution de la valeur d'angle de goutte sur Ta préalablement désoxydée.

Après application du procédé de traitement de surface, la valeur de l'angle de goutte diminue fortement traduisant un caractère plus hydrophile que précédemment. Il est également intéressant de noter que dans le cas du tantale, la cinétique d'oxydation est rapide. (après 30h, la valeur initiale est dépassée).

L'étude réalisée permet de mettre en évidence que le procédé de traitement de surface électrochimique engendre des réactions à la surface. Dans les cas de Ta et Ti, les voltampérogrammes obtenus ne permettent pas d'identifier le passage de la forme oxydée à la forme métallique du matériau. Toutefois, et d'après les diagrammes de Pourbaix de ces matériaux, les réactions attendues interviennent à fortes valeurs de potentiels, ces dernières seront donc noyées dans la réaction de réduction de l'eau et par conséquent impossibles à détecter.

Ces voltampérogrammes montrent un impact du procédé de traitement sur les matériaux barrières qui peuvent être rencontrés dans le cadre de l'intégration. A présent afin de mieux comprendre son effet sur le dépôt de cuivre, des voltampérogrammes ont été réalisés dans l'électrolyte de dépôt de la couche d'accroche pour chaque barrière avec et sans traitement.

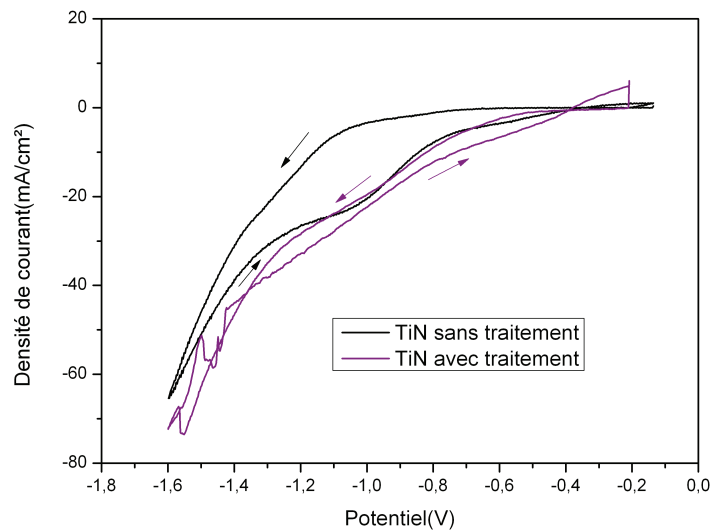


FIGURE IV.18 – Voltampérogramme sur TiN avec et sans traitement de surface.

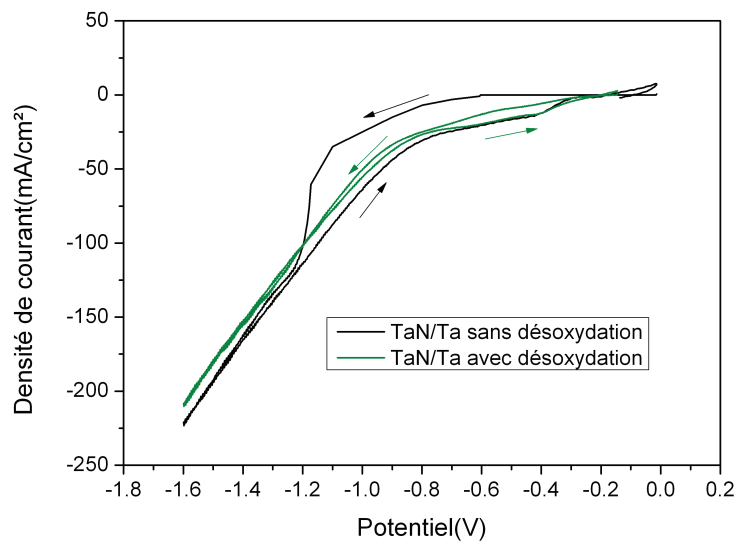


FIGURE IV.19 – Voltampérogramme sur Ta avec et sans traitement de surface.

La figure IV.18 montre que dans les deux cas, la nucléation du cuivre nécessite moins d'énergie après traitement de surface. En effet, l'augmentation de la densité de courant cathodique liée au dépôt de cuivre a lieu à plus faible surtension sur une surface préalablement désoxydée. Ce résultat est confirmé sur échantillon plan (voir figure IV.20). En effet, la réalisation d'un dépôt dans les

mêmes conditions que précédemment (figure IV.5) permet de mettre en évidence une meilleure nucléation (densité de nucléation = $4,5 \cdot 10^{11}$ nuclei/cm²) que celle observée sans désoxydation.

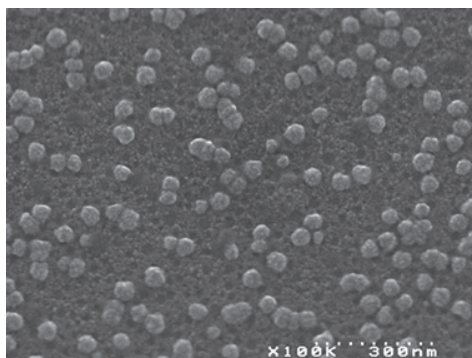


FIGURE IV.20 – Images MEB de dépôt de cuivre sur TiN désoxydé.

Afin de confirmer l'élimination de l'oxyde à l'interface entre le cuivre déposé par procédé électrolytique et la couche barrière, des analyses SIMS ont été réalisées.

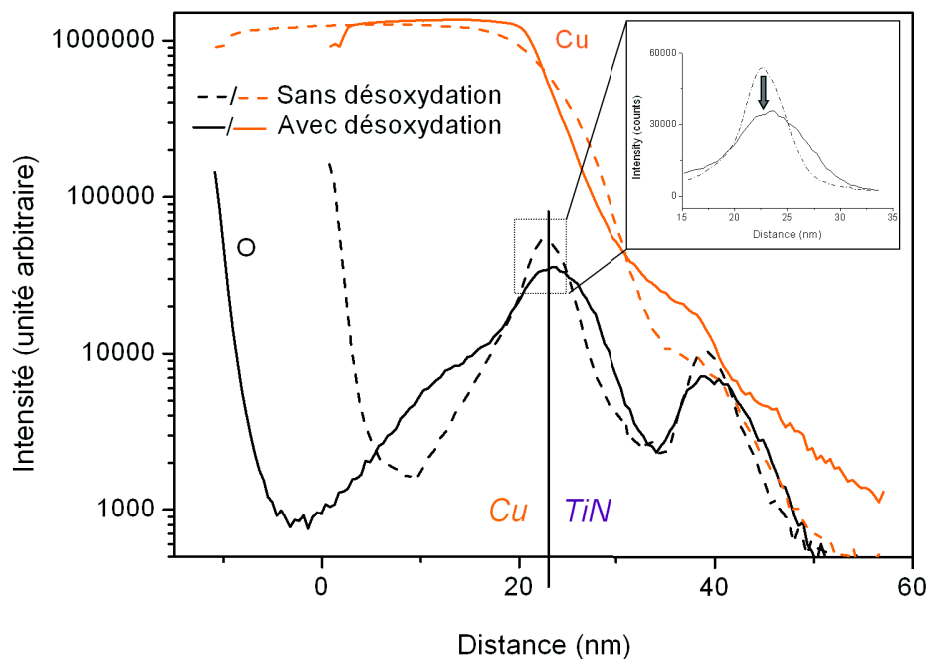


FIGURE IV.21 – Contamination en oxygène au sein de la couche de cuivre avec et sans traitement de surface sur TiN

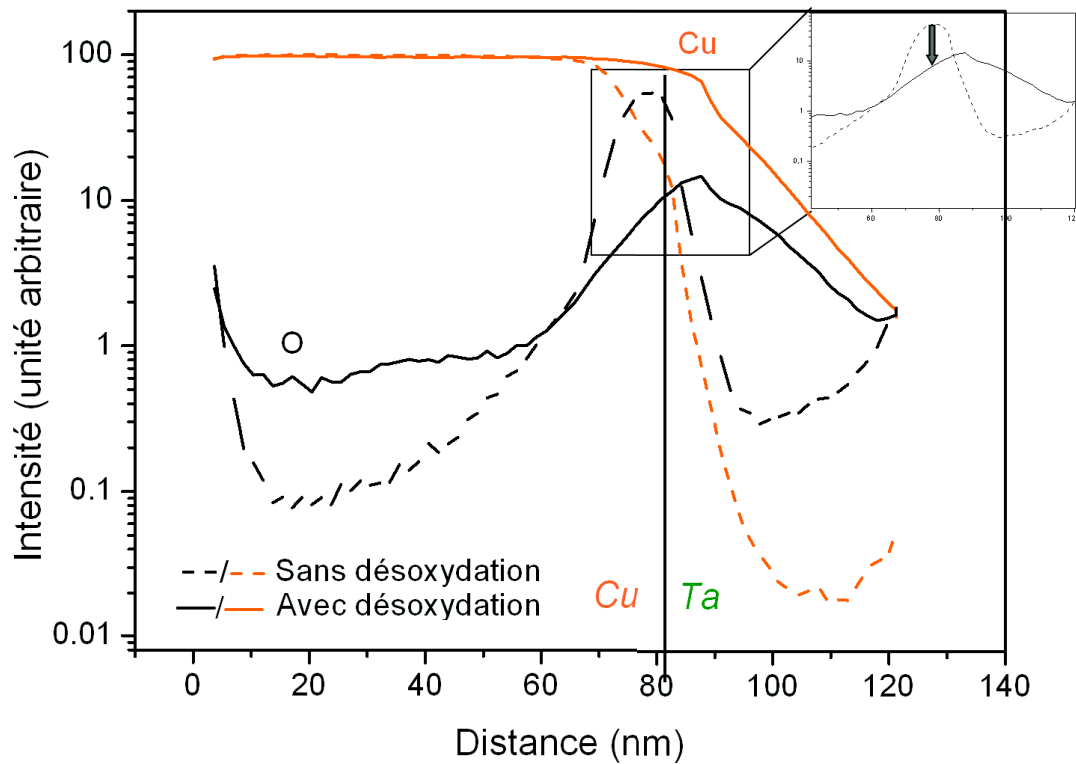


FIGURE IV.22 – Contamination en oxygène au sein de la couche de cuivre avec et sans traitement de surface sur TaN/Ta.

Les figures IV.21 et IV.22 montrent les profils de l'oxygène et du cuivre dans les empilements de Cu/TiN et Cu/Ta/TaN en fonction de la profondeur. Il est possible, pour les deux matériaux, de mettre en évidence la diminution de la quantité d'oxygène à l'interface après traitement de surface. En effet, la quantité d'oxygène a été divisée par 2 pour TiN et par 5 pour TaN/Ta.

Cette étude a permis la mise en évidence de l'action et de l'efficacité du procédé de traitement de surface sur tous les matériaux utilisés dans le cadre de l'intégration de la couche d'accroche.

IV.4 Intégration du procédé SLE avec traitement de surface

IV.4.1 Procédé SLE dans les TSVs

L'utilisation du procédé désoxydation de la surface des couches barrières devrait permettre d'assurer une nucléation efficace de la couche de cuivre électro-déposée et, par voie de conséquence, d'améliorer la continuité des dépôts de réparation de la couche d'accroche dans le fond des vias. Dans le but de le vérifier, ce traitement de surface a été réalisé avant le dépôt SLE. La figure IV.23 rassemble des photos MEB qui vont permettre de comparer le résultat du procédé SLE avec et sans traitement de surface.

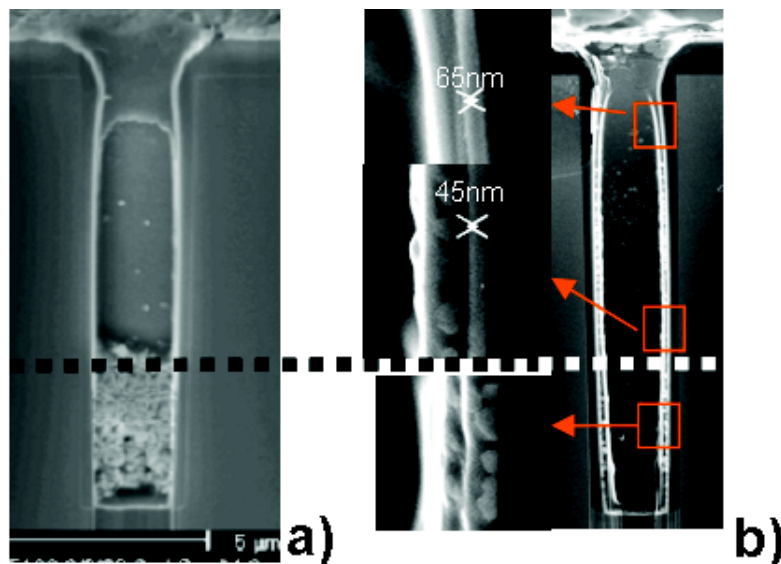


FIGURE IV.23 – Dépôt SLE réalisé dans un TSV $3\text{ }\mu\text{m} \times 17\text{ }\mu\text{m}$ (a) sans traitement de surface ; et (b) avec traitement de surface.

La figure IV.23.b montre une couche de cuivre de 80 nm sur champ de la plaque. Cette épaisseur diminue à une valeur d'environ 45 nm sur les parois du via mais le film de cuivre est toujours composé en partie de nodules en fond de via. Il est important de signaler que les nodules sont plus petits et nombreux après traitement de surface. Toutefois, la limite entre la couche continue et les nodules reste inchangée. Ce résultat est important puisqu'il montre que l'utilisation d'un traitement de surface approprié permet d'améliorer la densité de nucléation du cuivre sur une surface très résistive, mais pas encore assez pour permettre l'obtention d'une couche totalement continue au fond de la structure.

IV.4.2 Impact de la densité de courant sur le procédé

Afin d'augmenter la densité de nucléation du cuivre, l'impact de la densité de courant a été étudié. Un dépôt SLE à différentes densités de courant a été réalisé à partir de substrats sans motifs sur lesquels une couche de cuivre PVD de 50 nm avait préalablement été déposée. Le but de cette expérience est de comprendre la réponse du dépôt à faible densité et ainsi évaluer si la chute ohmique peut engendrer la croissance nodulaire restante au sein des TSVs.

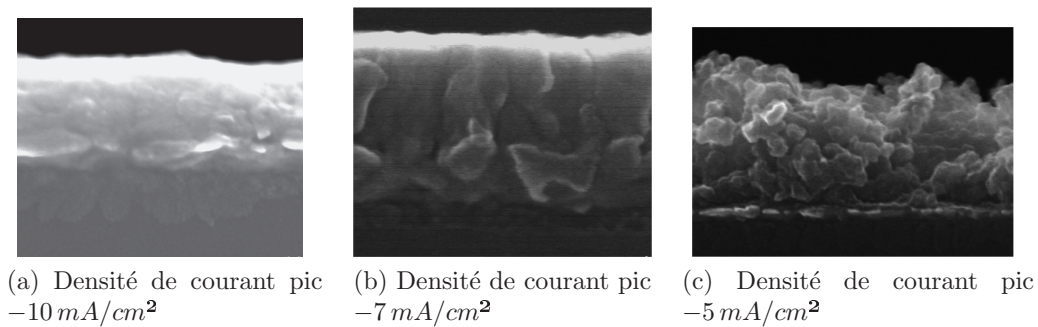


FIGURE IV.24 – Évaluation de l'impact de la densité de courant sur le dépôt du cuivre SLE.

La figure IV.24 montre qu'une densité de courant faible entraîne une croissance non homogène et plus rugueuse du cuivre à la surface de l'échantillon. Ce comportement est lié au fait que la surtension de dépôt est plus faible à densité de courant réduite. Par la suite, le nombre de sites actifs pour la nucléation du cuivre diminue. Finalement, la morphologie du dépôt observé sur la figure IV.24.c est assez similaire aux nodules obtenus en fond de structures. Afin d'augmenter la densité de nucléation et, par conséquent, la continuité du film au sein du TSV, il convient d'accroître la surtension lors du dépôt, donc la densité de courant. Un essai a donc été mené avec une densité de courant doublée et portée à une valeur de -20 mA/cm^2 pic. Cet essai a été réalisé à partir d'un substrat ayant subi une désoxydation de la surface.

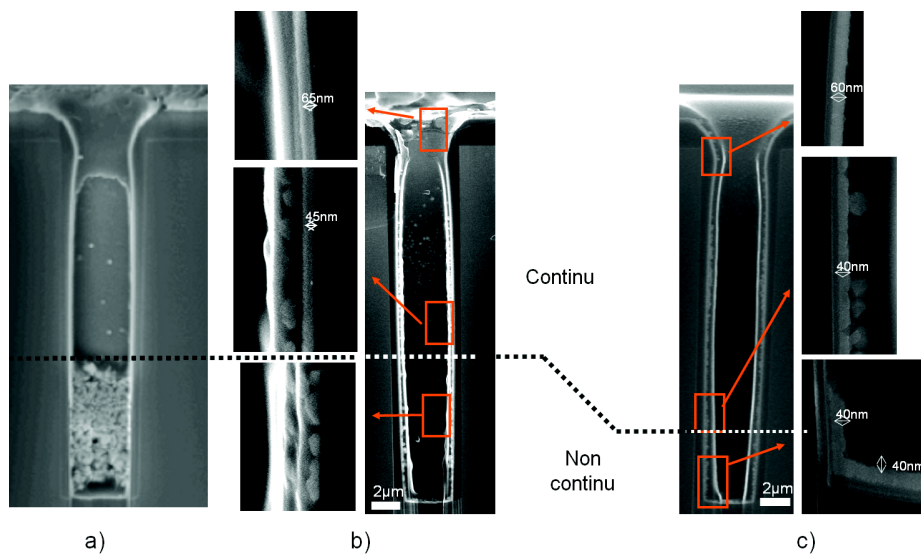


FIGURE IV.25 – Évaluation de la morphologie du dépôt SLE dans un via de $3\ \mu\text{m} \times 17\ \mu\text{m}$; (a) - $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ sans traitement ; (b) - $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ avec traitement et (c) - $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ avec traitement.

La figure IV.25 montre que, comme attendu, l'augmentation de la densité de courant lors du dépôt SLE améliore significativement la continuité du dépôt dans le TSV, notamment à proximité du fond. En effet, sur les $17\ \mu\text{m}$ de profondeur du via, après dépôt SLE, les parois du TSV sont couvertes d'une couche de $40\ \text{nm}$ d'épaisseur et ce jusqu'à une profondeur d'environ $15\ \mu\text{m}$. Ainsi, seuls $2\ \mu\text{m}$ en fond de structure sont recouverts d'une couche discontinue, ce qui représente un gain conséquent par rapport à la figure IV.25.b. Plusieurs explications peuvent être avancées afin d'expliquer cette discontinuité toujours présente en fond de via. Tout d'abord, la densité de courant appliquée n'était peut-être pas suffisante pour compenser la chute ohmique liée à la profondeur du via et à la résistance de la barrière. Une autre explication serait que la plus forte densité de courant a entraîné une déplétion plus rapide et donc un appauvrissement en ions cuivriques au fond du via.

Toutefois malgré cette légère discontinuité des essais de remplissage ont été réalisés à partir de TSVs pour lesquels la couche d'accroche était composée de $50\ \text{nm}$ de cuivre PVD réparée par le procédé SLE.

IV.4.3 Intégration du SLE dans la séquence de métallisation

Des échantillons composés de TSVs de différents diamètres ($3\ \mu\text{m}$ et $5\ \mu\text{m}$) pour une profondeur de $17\ \mu\text{m}$ ont été métallisés avec une couche de cuivre PVD de $50\ \text{nm}$, suivie du traitement de surface puis du dépôt SLE et enfin du remplissage par ECD (avec l'électrolyte Gen1).

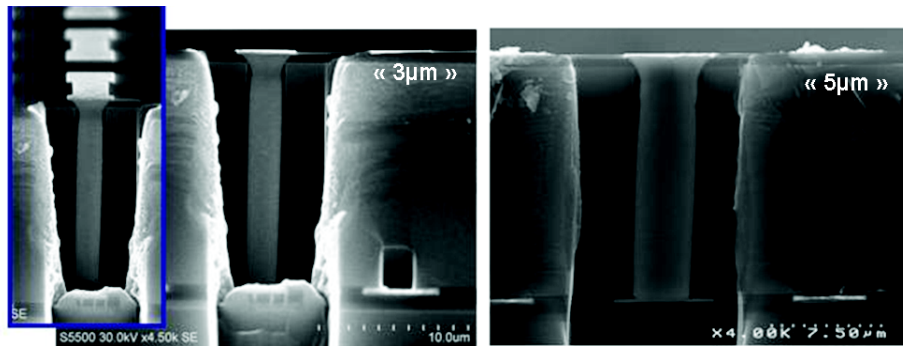
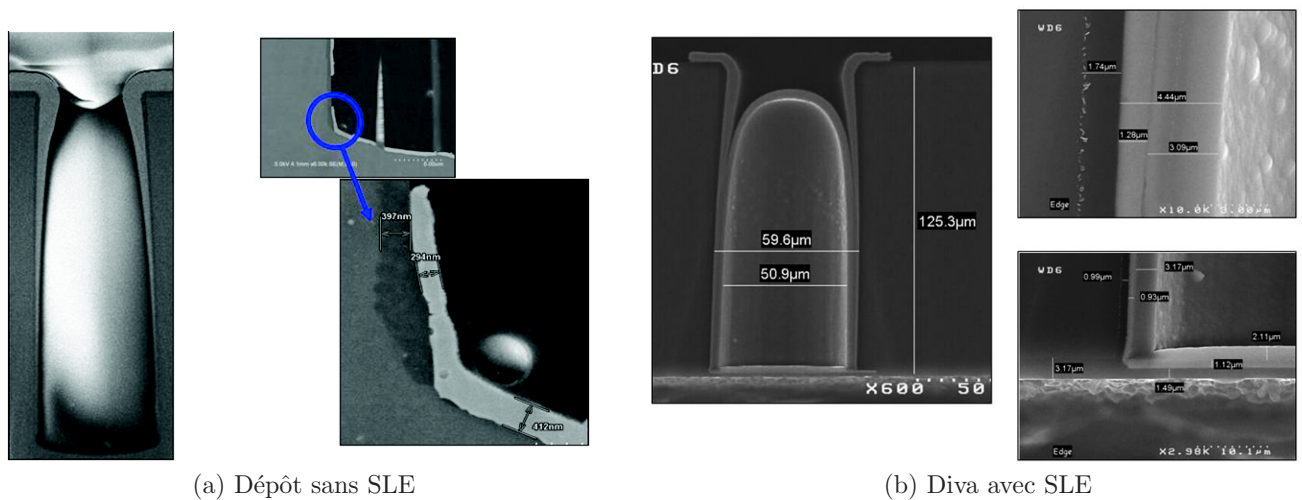


FIGURE IV.26 – Remplissage de vias de 17 μm de profondeur avec une couche d'accroche PVD(50 nm) +SLE (100 nm).

La figure IV.27 représente les images MEB des vias après cette séquence de métallisation. Les images montrent que l'utilisation de procédé SLE incluant le traitement de désoxydation permet d'initier un remplissage sans défaut des TSVs de diamètres 5 μm ou 3 μm . Des caractérisations électriques ont également été réalisées sur ces structures, elles seront présentées plus loin dans ce chapitre.



(a) Dépôt sans SLE

(b) Diva avec SLE

FIGURE IV.27 – Image d'un via de 60 μm x 120 μm avec un dépôt de cuivre électrolytique de 7 μm .

Le procédé SLE mis au point dans la partie précédente a également été évalué avec un autre type de structure. La réparation de la couche d'accroche a été utilisée dans des motifs d'une profondeur de 120 μm et d'un diamètre de 40 μm à 60 μm . Ces vias d'un facteur de forme égal à 2 ou 3, ont pour couche barrière à la diffusion du cuivre, une bi-couche TiN/Ti (300 nm/100 nm) déposée par

PVD ainsi qu'une couche de cuivre de 1 μm déposée par PVD. Pour ce type de technologie, le remplissage du via n'est pas nécessaire, seule une couche conforme de cuivre d'une épaisseur de 7 μm est déposée par ECD.

La figure IV.27 montre que dans le cas d'un via d'un diamètre de 60 μm sans SLE, le dépôt de cuivre par ECD s'est réalisé de façon inhomogène et avec des zones sans dépôt en fond de via. Ce résultat montre une discontinuité de la couche d'accroche en PVD à cet endroit. Après réparation de cette couche d'accroche par le procédé SLE, la couche de cuivre ECD est continue et plus conforme. Le procédé SLE a donc permis de rétablir la continuité de la couche d'accroche en fond des TSVs et amélioré la conduction électrique dans les structures, permettant une meilleure répartition de cuivre ECD.

Enfin, le procédé SLE a été évalué sur le même type de structures mais d'un diamètre de 40 μm .

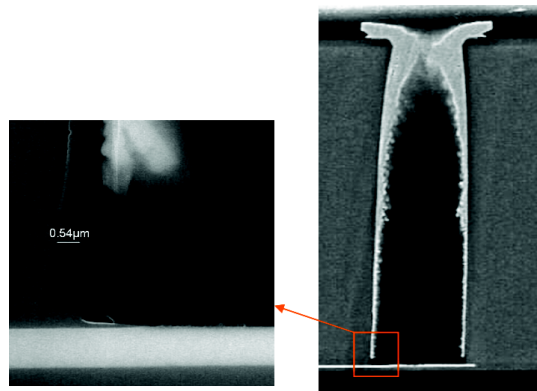


FIGURE IV.28 – Observation d'un via de 40 μm x 120 μm avec SLE et couche électrolytique de cuivre de 7 μm .

La figure IV.28 montre le résultat d'un essai de dépôt ECD de cuivre sur une couche d'accroche en PVD réparée par SLE sur un via de facteur de forme 3. L'image MEB présente clairement une discontinuité du dépôt en fond de via. Malgré l'application du procédé de réparation de la couche d'accroche aucun dépôt de cuivre n'a eu lieu dans cette zone. Cela indique que dans ce cas, c'est la barrière elle-même qui n'a pas complètement recouvert les parois. En effet, en présence de TiN/Ti, le procédé SLE aurait permis de déposer du cuivre en fond de via.

IV.4.4 Performances électriques

IV.4.4.1 Description de la méthode

La faisabilité de la réparation d'une couche d'accroche par procédé électrolytique a été démontrée morphologiquement. A présent, les performances électriques de ce procédé vont être explorées à

partir de motifs de tests spécifiques présents sur chaque puce des substrats. La structure utilisée est dite "via Kelvin" (voir figure IV.29). Le principe de la mesure consiste à appliquer un courant constant entre les deux niveaux métalliques et à mesurer la tension correspondante, toujours entre ces deux mêmes niveaux. Ainsi, par application de la loi d'Ohm, la mesure statique de la résistance du TSV est directement obtenue.

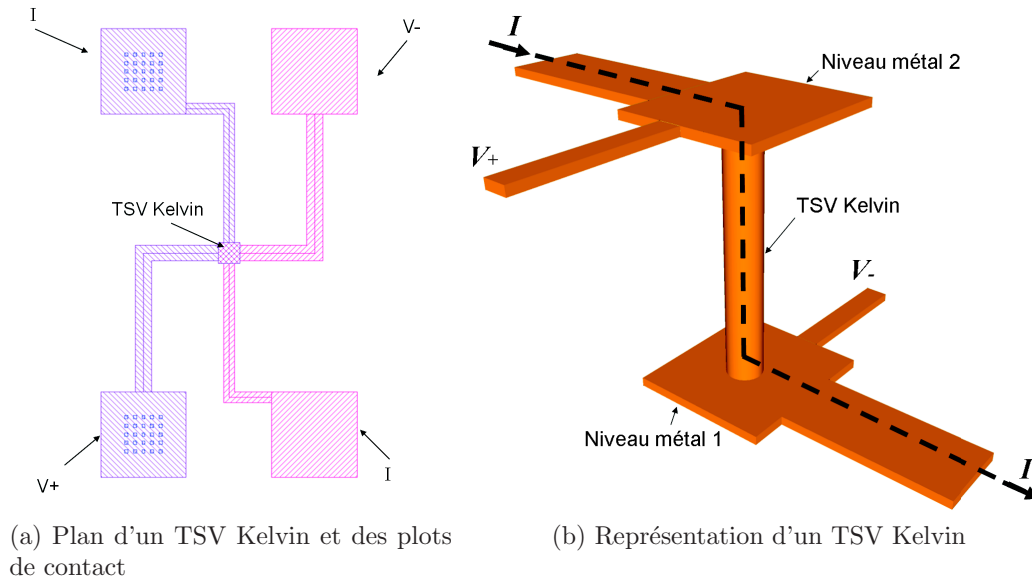


FIGURE IV.29 – Représentation schématique d'une structure Kelvin.

Les motifs sont reliés à des plots métalliques sur lesquels les pointes sont posées et à travers lesquels les mesures sont effectuées. La valeur analytique de la résistance de ce type de TSVs est donnée par l'équation :

$$R_{TSV} = \rho_{Cu} \frac{L_{TSV}}{S_{TSV}} \quad (IV.4)$$

Avec ρ_{Cu} : la résistivité du cuivre

L_{TSV} : la profondeur du TSV

S_{TSV} : la section du TSV

Il est important de rappeler à ce moment que pour des vias de 3 et 5 μm , une couche d'oxyde isolant d'une épaisseur de 500 nm est déposée sur les flancs. Ainsi le diamètre effectif de cuivre est de 2 μm et 4 μm . La résistance théorique de ces structures est donc respectivement pour les vias de 3 μm et 5 μm : 97 m Ω et 25 m Ω .

La caractérisation électrique des puces est réalisée directement sur des plaques entières. La réalisation de tests électriques sur une plaque entière permet de répéter la mesure sur un nombre important de puces. Pour chaque type de motif testé, les résultats sont traités et représentés dans un diagramme de type cumulatif. Dans cette représentation, les résistances mesurées sont placées en abscisse. L'axe des ordonnées représente lui, la fraction cumulée de motifs dont la résistance est inférieure ou égale à une résistance donnée.

La représentation statistique des résultats électriques permet d'analyser les graphiques obtenus en regardant les aspects suivants :

- La valeur de la médiane sur la population étudiée (valeur à 50%) permet d'obtenir la valeur de la résistance du type de via testé,
- La pente permet d'apprécier la dispersion des résultats sur la population testée,
- Le rendement correspond au pourcentage de puces fonctionnelles, c'est-à-dire les puces pour lesquelles la résistance est inférieure à une valeur seuil acceptable.

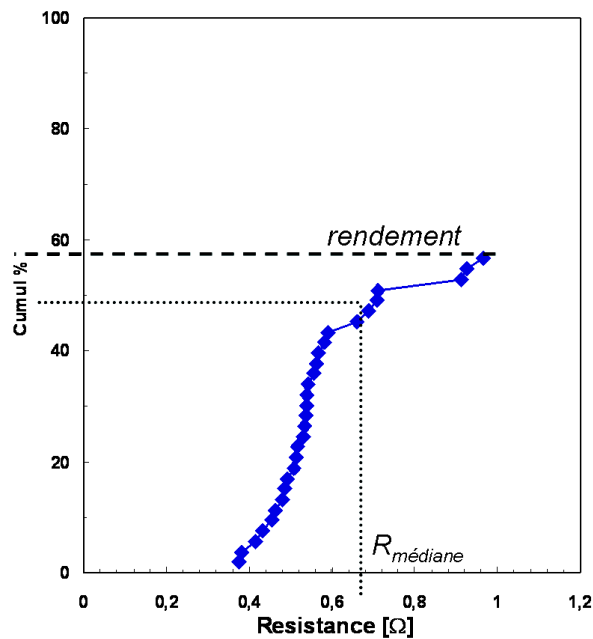


FIGURE IV.30 – Exploitation de résultats électriques selon un graphique de type cumulatif

La figure IV.30 montre à titre d'exemple la mesure de la résistance obtenue pour un TSV de 60 μm de diamètre et d'une profondeur de 120 μm sur des substrats de 200 mm de diamètre.

IV.4.4.2 Étude de la résistance des TSVs

Les performances électriques ont donc été évaluées afin de comparer la résistance de via sur des structures réalisées à partir d'une couche d'accroche en cuivre PVD et CVD (qui sera appelée standard dans la suite) et à partir d'une couche d'accroche en cuivre PVD réparée électrochimiquement (qui sera appelée SLE dans la suite). Deux diamètres différents de TSV ont été analysés (3 μm et de 5 μm) pour une profondeur de 17 μm .

Pour les vias d'un diamètre de 3 μm (figure IV.31a), lorsqu'une couche d'accroche standard est utilisée, la résistance de via médiane est de 180 m Ω . Pour cette référence, une forte dispersion est obtenue avec un rendement de 81 % (pour une valeur seuil de 300 Ω).

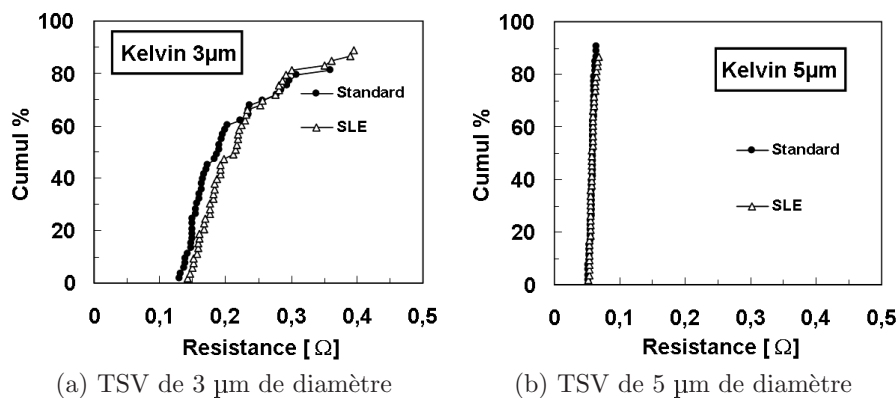


FIGURE IV.31 – Diagrammes cumulatifs de la résistance de vias de 3 et 5 μm de diamètre.

Lorsque la couche d'accroche SLE est utilisée, les caractéristiques électriques des vias sont pratiquement identiques avec une valeur de résistance médiane de 210 m Ω et un rendement similaire. Le même type de mesure a été réalisé sur des vias de 5 μm de diamètre (figure IV.31b) et confirme les excellentes performances du procédé SLE. En effet, dans les deux cas, la même valeur de résistance est mesurée de 50 m Ω . Encore une fois, une valeur supérieure est mesurée par rapport à la valeur théorique confirmant ce qui a pu être observé sur les vias de 3 μm . Il est intéressant de noter que dans tous les cas, la valeur de la résistance mesurée est bien supérieure à la valeur théorique calculée précédemment. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées telles qu'une valeur de résistivité du cuivre légèrement supérieure à la valeur théorique, la gravure qui aurait pu former des vias de diamètres légèrement inférieurs au diamètre nominal, mais l'hypothèse la plus probable est l'influence de la barrière dont la forte résistivité peut influencer la valeur des résistances de via.

Ainsi, l'application du procédé de réparation de la couche d'accroche permet l'obtention de vias fonctionnels avec une valeur de résistance comparable à celle de la référence.

Cette partie a permis l'évaluation et l'optimisation de la réparation d'une couche d'accroche par dépôt électrolytique. Il a été démontré qu'une telle couche d'accroche permet l'obtention d'un remplissage sans défaut. Le traitement de surface utilisé pour la restauration des propriétés de conduction électrique de la barrière métallique permet d'envisager la réalisation d'une couche d'accroche par dépôt électrolytique directement sur une barrière résistive.

IV.5 Évaluation du procédé de dépôt Direct on Barrier

Les excellents résultats obtenus dans le cadre de la réparation de la couche d'accroche ont conduit à l'étude du dépôt électrolytique directement sur une barrière résistive sans pré-dépôt de cuivre PVD. Le même électrolyte alcalin que celui utilisé pour le procédé SLE permet également de déposer le cuivre sur la barrière. L'étude du dépôt dit Direct on Barrier a démarré en cellule électrochimique à l'aide d'un potentiostat. Un échantillon de 20 nm de TiN MOCVD très résistif ($130 \Omega/\text{cm}^2$) d'une surface 1cm^2 a été utilisé, lequel a subi un traitement de désoxydation de surface puis le dépôt électrolytique. Pour le procédé DoB, le même type de forme de courant est utilisé que pour le procédé SLE, c'est-à-dire, un courant pulsé ; différentes densité de courant cathodique ont été testées. La figure IV.32 montre une image MEB d'un via avec une densité de courant pic de $-30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (soit une densité de courant moyenne de $-3 \text{ mA}/\text{cm}^2$).

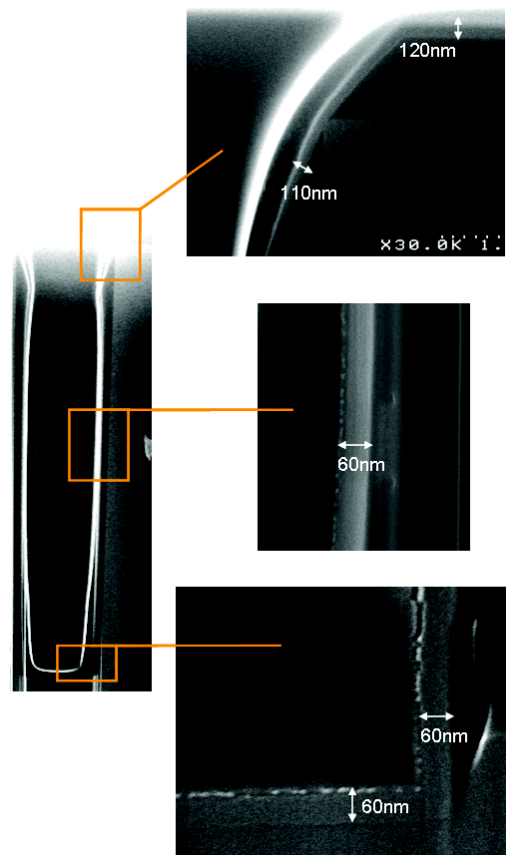


FIGURE IV.32 – Dépôt d'une couche d'accroche par dépôt électrolytique dans une cellule électrochimique.

La figure IV.32 montre une couche de cuivre de 120 nm sur champ de la plaque. Cette épaisseur diminue à une valeur d'environ 60 nm sur les parois et au fond du via. Une couche de cuivre continue et conforme sur toutes les parois du via peut donc être obtenue sur ce matériau barrière très résistif. Ainsi par l'utilisation d'un potentiostat et d'une cellule électrochimique, il a pu être démontré la faisabilité d'un dépôt d'une couche d'accroche directement sur une barrière. Ce résultat est très encourageant et prouve tout l'intérêt de l'étude du procédé DoB.

Toutefois, un transfert en équipement industriel ne peut être envisagé dans la salle blanche du LETI à l'heure actuelle. En effet, la conception de la chambre utilisée pour réaliser cette étude associée à la forte résistance du matériau font qu'aucun point de fonctionnement n'a pu être trouvé dans l'équipement actuel. Malgré le traitement de surface appliqué sur TiN, la résistance électrique intrinsèque du matériau est trop élevée. Cette mauvaise conduction électrique nécessite une forte surtension pour obtenir une nucléation suffisante du cuivre. Or, le générateur de courant présent

dans l'équipement n'est pas capable d'appliquer une surtension suffisante pour que le dépôt se fasse correctement.

IV.6 Conclusions

La réalisation d'une couche d'accroche par voie électrolytique pour le remplissage de TSV a pu être présentée. Une solution potentiellement industrialisable permettant la réparation des discontinuités des couches d'accroche a également pu être démontrée.

L'évaluation du dépôt de cuivre sur des matériaux résistifs qui s'oxydent facilement à l'air a permis de mettre en évidence le fort impact de cet oxyde sur la nucléation du cuivre. L'étude et la mise en oeuvre d'une solution de traitement de surface ont permis la restauration du caractère métallique des matériaux barrières. L'efficacité de ce traitement a pu être observée par différentes techniques et son influence sur la nucléation du cuivre a pu être déterminée. L'utilisation de ce procédé a permis l'optimisation de la nucléation du cuivre en fond de TSV.

L'étude morphologique de la réparation de la couche d'accroche montre l'obtention d'une couche continue au sein des structures aussi bien sur cuivre que sur une barrière. La réparation d'une couche d'accroche permet d'obtenir des performances électriques comparables à celles observées avec une couche d'accroche déposée par CVD.

L'apport du procédé SLE a donc été démontré à l'échelle industrielle, la faisabilité d'un dépôt directement sur la barrière de diffusion a été démontré en cellule. Le transfert en équipement de ce dernier procédé n'a pu être réalisé notamment du fait de la trop faible puissance du générateur de courant installé dans l'équipement. En effet, les barrières étant particulièrement résistives, une différence de potentiel élevée est nécessaire pour lutter contre la chute ohmique liée à la géométrie des TSV.

Conclusions

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des procédés électrolytiques participant à la métallisation des TSVs. Ces derniers, éléments indispensables à la réussite de l'intégration 3D, sont l'un des thèmes les plus récurrents dans les productions scientifiques actuelles du domaine (publications, articles, brevets,...). Si l'intégration 3D n'est peut-être pas la solution ultime pour la poursuite de la course à la performance des composants, elle s'en approche tout de même grandement dans un contexte industriel extrêmement compétitif et innovant.

Les avantages inhérents à l'intégration 3D sont nombreux en termes de performances des interconnexions et d'optimisation des architectures. Le chapitre 1 a permis d'en présenter les gains potentiels en offrant néanmoins un regard sur la difficulté que peut représenter la réalisation des TSVs. Notamment, l'accent a été mis sur les difficultés croissantes rencontrées pour leur métallisation du fait de l'augmentation du facteur de forme. Les étapes de dépôt d'une couche d'accroche et de remplissage deviennent critiques, puisqu'en l'état actuel des ressources disponibles, la mise en place de solutions fiables et économiquement réalistes n'est pas immédiate. En effet, la pulvérisation cathodique, technique la plus couramment employée pour former la couche d'accroche, est incapable de recouvrir complètement les flancs des TSVs à fort facteur de forme. De même, le remplissage des TSVs profonds avec les électrolytes issus des procédés pour l'intégration damascène laisse apparaître une cavité au sein de la structure. Ainsi, l'objectif de cette thèse était d'étudier la possibilité de la réalisation d'une couche d'accroche continue et conforme au sein des TSVs, et ce par voie électrochimique. L'autre volet abordé traite du remplissage des TSVs, notamment sur les aspects concernant l'impact des additifs présents dans l'électrolyte sur les mécanismes de dépôts.

Dans un premier temps, une étude du remplissage des TSVs a été menée. Comme pour l'intégration classique des composants, un dépôt de type superconforme est recherché. Ce terme désigne en fait un dépôt qui s'effectue à une vitesse plus élevée au fond du via que sur champ. Cet effet est rendu possible par la présence d'additifs au sein de l'électrolyte constitué d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre. C'est plus spécifiquement la compétition entre les adsorptions de l'accélérateur

et de l'inhibiteur qui est à l'origine de ce régime de croissance particulier. Grâce à l'utilisation de méthodes électrochimiques d'analyse, l'impact des additifs et de leurs combinaisons a pu être observé pour deux électrolytes différents. Il a été observé un mode d'action différent des inhibiteurs pour les deux électrolytes. En effet, dans le cas de Gen1, un comportement proche de celui des électrolytes utilisés pour les procédés damascène, c'est-à-dire un remplissage superconforme dû au déplacement de l'inhibiteur par l'accélérateur. Dans le cas de Gen3, l'inhibiteur semble être proche des nivelants utilisés pour l'électrolyte des procédés damascène, ce qui le rend peu sensible à l'effet de l'accélérateur. Cet inhibiteur diffuse peu dans le TSV, ce qui permet d'éviter un pincement à l'entrée du via et de limiter l'inhibition du dépôt en fond de structure. La croissance du cuivre démarre donc par le fond du TSV, le reste de la surface étant préservée par la présence de l'inhibiteur. Au cours du temps, le dépôt progresse tout en incorporant l'inhibiteur présent sur les flancs durant le remplissage et ce sans laisser le temps à d'autres molécules d'inhibiteurs de s'adsorber. Ce phénomène se poursuit jusqu'au remplissage complet de la structure. Ce mécanisme de remplissage est appelé "bottom-up filling".

Par la suite, la faisabilité de l'utilisation d'une technique de dépôt par électrolyse pour la réalisation de le dépôt de la couche d'accroche a été étudiée. Dans un premier temps, la stratégie a consisté à restaurer la continuité d'une fine couche d'accroche déposée par PVD afin d'assurer la converture des flans des TSVs : c'est le procédé SLE (Seed Layer Enhancement). La solution utilisée pour cette étude est un électrolyte de cuivre de pH 9,5 en milieu complexant grâce à l'utilisation d'un ligand : l'éthylènediamine.

Le procédé de réparation de la couche d'accroche a été évalué dans différents motifs de TSVs mais également pour différents matériaux barrière à la diffusion du cuivre. Ces études ont permis de mettre en évidence une diminution de la nucléation du cuivre au fur à mesure que la zone observée était située en profondeur dans le via. Cet effet a été associé au fait que la couche d'accroche est absente dans cette zone et que le dépôt a lieu sur le matériau barrière qui a été probablement oxydé lors de sa mise à l'air. La mise en place d'une solution de désoxydation de la surface par électrolyse a permis de valider cette hypothèse. En effet, l'ajout dans la séquence de ce procédé de traitement de surface avant le procédé SLE permet d'éviter un retard à la nucléation sur la barrière et donc de faciliter le dépôt du cuivre. La réalisation de cette séquence permet de restaurer la continuité de la couche d'accroche en PVD. De plus, un remplissage sans défaut a pu être initié sur cette nouvelle couche d'accroche. Elle permet donc également de satisfaire aux conditions nécessaires pour la réussite de l'étape de remplissage.

Tous ces résultats ont été corroborés par des tests fonctionnels. La réparation d'une fine couche de cuivre PVD d'une épaisseur de 50 nm avec 100 nm de cuivre déposé par SLE permet de restaurer les performances électriques des structures en terme de résistance de TSV. De plus, les valeurs

mesurées sont proches de celles obtenues dans un cas quasi idéal avec la couche d'accroche de référence en PVD et CVD.

Les excellents résultats obtenus pour la réparation de la couche d'accroche et notamment l'efficacité démontré du traitement de désoxydation de surface étudié permettent d'envisager la solution d'un dépôt électrolytique de cuivre directement sur la barrière métallique (Direct on Barrier, DoB). Les études électrochimiques menées en bécher ont permis de démontrer la faisabilité d'un tel dépôt, et ce notamment sur le matériau le plus problématique ; TiN, du fait de sa forte résistivité.

Des résultats intéressants et encourageants ont pu être obtenus pour le dépôt DoB. La poursuite de ces travaux passe par le transfert en équipement industriel. Toutefois la réalisation de ce transfert nécessite une amélioration de l'équipement, notamment par l'ajout d'un générateur permettant de délivrer des valeurs de tensions plus élevées que ce qui est possible actuellement. L'amélioration de l'équipement associée aux bons résultats observés avec le traitement de surface devraient permettre d'obtenir un procédé DoB performant capable de déposer une couche de cuivre conforme sur la totalité des parois du via.

Bibliographie

- [1] J. BARDEEN et W.H. Brattain Physical Review LETTERS : The transistor, a semiconductor triode. *Physical Review Letters*, 74:230–231, 1948. 7
- [2] M.Sparks W. SCHOCKLEY et G.K. TEAL : p-n junction transistors. *Physical Review*, 83(1): 151–162, 1951. 7
- [3] M.M. ATALLA : Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides. *Bell System Technical Journal*, 38:749–783, 1959. 8
- [4] G. MOORE : Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, 38, 1965. 8
- [5] en.wikipedia.org/wiki/moore9
- [6] International technology roadmap for semiconductors (www.itrs.net). 9, 12, 13
- [7] H. IWAI : Roadmap for 22nm and beyond. *Microelectronic Engineering*, 86(79):1520–1528, juillet 2009. 10
- [8] A.K. SINHA : *IEEE Electron Devices Letters*, 3:90–92, 1982. 10
- [9] L. FAVENNEC : *Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés α -SiOC :H poreux Ultra Low K et α -SiC :H Low K*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2005. 11
- [10] Y.-J. Mii D. C. EDELSTEIN, G. A. Sai-Halasz : Vlsi on-chip interconnection performance simulations and measurements. *IBM Journal of Research and Development*, 39:383–400, 1995. 11, 35
- [11] Lise DOYEN : *Caractérisation électrique de l'endommagement par électromigration des interconnexions en cuivre pour les technologies avancées de la microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2009. 11
- [12] P. BATUDE : Geoi and soi 3d monolithic cell integrations for high density applications. *VLSI Technology, 2009 Symposium on*, pages 166–167, 2009. 14

- [13] C. DUPRE, T. ERNST, V. MAFFINI-ALVARO, V. DELAYE, J.-M. HARTMANN, S. BOREL, C. VIZIOZ, O. FAYNOT, G. GHIBAUDO et S. DELEONIBUS : 3d nanowire gate-all-around transistors : Specific integration and electrical features. *Solid-State Electronics*, 52(4):519–525, avril 2008. 14
- [14] R.L. HENRY : Project tinkertoy : a system of mechanized production of electronics based on molecular design. *IRE Transaction on Production Techniques*, 1:10–11, 1956. 15
- [15] P. E. GARROU : *Handbook of 3D Integration : Technology and Applications of 3D Integrated Circuits*. Wiley-VCH, 2008. 15, 23
- [16] ”via first vs.via last ? the first study to understand 3d integration scenarios”. Rapport technique, Yole Développement (Final Report -December 2009). 16
- [17] R. TAIBI : Full characterization of cu/cu direct bonding for 3d integration. *In Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2010 Proceedings60th*, pages 219 – 225, 2010. 18
- [18] Jaesik LEE : Advanced wafer thinning and handling for through silicon via technology. *In Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011 IEEE 61st DOI - 10.1109/ECTC.2011.5898767*, pages 1852–1857, 2011. 18
- [19] Yu-Chen HSIN : Effects of etch rate on scallop of through-silicon vias (tsvs) in 200mm and 300mm wafers. *In Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011 IEEE 61st DOI - 10.1109/ECTC.2011.5898652*, pages 1130–1135, 2011. 18
- [20] E. RICHARD : *Etude du dépôt MOCVD de TiN et de son intégration comme matériau barrière pour la métallisation cuivre*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 1998. 19, 58
- [21] J.O. OLOWOLAFE : Interdiffusions in cu/reactive ion sputtered tin, cu/chemical vapor deposited tin, cu/tan, and tan/cu/tan thin film structures : Low temperature diffusion analyses. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4099 –4103, 1992. 19
- [22] A. LINTANF-SALAÜN : Atomic layer deposition of tantalum oxide thin films for their use as diffusion barriers in microelectronic devices. *Microelectronic Engineering*, 87(3):373–378, mars 2010. 19
- [23] T. LAURILA : Chemical stability of ta diffusion barrier between cu and si. *Thin Solid Films*, 373(1-2):64–67, septembre 2000. 20
- [24] L.Y. YANG, D.H. ZHANG, C.Y. LI et P.D. FOO : Comparative study of ta, tan and ta/tan bi-layer barriers for cu-ultra low-k porous polymer integration. *Thin Solid Films*, 462–463(0):176–181, septembre 2004. 20
- [25] Stefano PISCANEC, Lucio COLOMBI CIACCHI, Erik VESSELLI, Giovanni COMELLI, Orfeo SBAIZERO, Sergio MERIANI et Alessandro DE VITA : Bioactivity of tin-coated titanium implants. *Acta Materialia*, 52(5):1237–1245, mars 2004. 20, 115

- [26] A. AZOULAY, N. SHAMIR, E. FROMM et M. H. MINTZ : The initial interactions of oxygen with polycrystalline titanium surfaces. *Surface Science*, 370(1):1–16, janvier 1997. 20, 115
- [27] Gerd LÜTJERING : *Titanium*. Springer ; 2nd edition, 2007. 20
- [28] J. MUSSCHOOT : Atomic layer deposition of titanium nitride from tdmat precursor. *Microelectronic Engineering*, 86(1):72–77, janvier 2009. 20
- [29] J.D. KWON : Low temperature two-step atomic layer deposition of tantalum nitride for cu diffusion barrier. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(11):832–835, 2009. 20
- [30] S. M. ROSSNAGEL : Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16:2585–2608, 1998. 21
- [31] RADZIMSKI : Copper deposition using dc magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16:1102–1106, 1998. 21
- [32] S. RIEDEL : Adhesion study on copper films deposited by mocvd. *AMC Proceedings*, pages 195–201, 1999. 21
- [33] P.H. HAUMESSER : Electro-grafting (eg) : a new route to copper seeding or direct plating. *AMC Proceedings*, pages 575–580, 2003. 22
- [34] F. RAYNAL : Electrografted seed layers for metallization of deep tsv structures. *ECTC Proceedings*, pages 1147–1152, 2009. 22
- [35] L. ONICIU : Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, 1991-07-01. 24
- [36] Wei-Ping DOW, Ming-Yao YEN, Wen-Bing LIN et Shih-Wei HO : Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11):C769–C775, novembre 2005. 24
- [37] Wei-Ping DOW, Her-Shu HUANG, Ming-Yao YEN et Hsiang-Hao CHEN : Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2):C77–C88, février 2005. 25
- [38] Min TAN, Clint GUYMON, Dean R. WHEELER et John N. HARB : The role of sps, mpsa, and chloride in additive systems for copper electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):D78–D81–D78–D81, février 2007. 25
- [39] James J. KELLY et Alan C. WEST : Copper deposition in the presence of polyethylene glycol. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10):3472–3476, octobre 1998. 25
- [40] John P. HEALY, Derek PLETCHER et Mark GOODENOUGH : The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath : Part i. polyethylene glycol and chloride ion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 338(1-2):155–165, octobre 1992. 25

- [41] Z. Vivian FENG, Xiao LI et Andrew A. GEWIRTH : Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths : A surface-enhanced raman study. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9415–9423, 2003. 25
- [42] Jae Jeong KIM, Soo-Kil KIM et Yong Shik KIM : Catalytic behavior of 3-mercapto-1-propane sulfonic acid on cu electrodeposition and its effect on cu film properties for cmos device metallization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 542:61–66, janvier 2003. 25
- [43] JJ KIM, SK KIM et YS KIM : Direct plating of low resistivity bright cu film onto tin barrier layer via pd activation. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(1):C97–C101–C97–C101, janvier 2004. 25
- [44] T. P. MOFFAT, D. WHEELER, C. WITT et D. JOSELL : Superconformal electrodeposition using derivitized substrates. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5(12):C110–C112, décembre 2002. 26
- [45] T. P. MOFFAT, D. WHEELER et D. JOSELL : Electrodeposition of copper in the sps-peg-cl additive system. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(4):C262–C271, avril 2004. 26, 63, 89
- [46] Thomas P. MOFFAT, Daniel WHEELER et Daniel JOSELL : *Superconformal Film Growth*, pages 107–189. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 26
- [47] Rohan AKOLKAR et Valery DUBIN : Pattern density effect on the bottom-up fill during damascene copper electrodeposition. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(6):D55–D59–D55–D59, juin 2007. 26
- [48] YB LI, W WANG et YL LI : Adsorption behavior and related mechanism of janus green b during copper via-filling process. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4):D119–D124–D119–D124, 2009. 26
- [49] B. KIM, C. SHARBONO, T. RITZDORF et D. SCHMAUCH : Factors affecting copper filling process within high aspect ratio deep vias for 3d chip stacking. *In Proc. 56th Electronic Components and Technology Conf*, 2006. 26
- [50] Qi LI, Huiqin LING, Haiyong CAO, Zuyang BIAN, Ming LI et Dali MAO : Through silicon via filling by copper electroplating in acidic cupric methanesulfonate bath. *In Proc. Int. Conf. Electronic Packaging Technology & High Density Packaging ICEPT-HDP '09*, pages 68–72, 2009. 26
- [51] Rohan AKOLKAR et Uziel LANDAU : A time-dependent transport-kinetics model for additive interactions in copper interconnect metallization. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(11):C702–C711, novembre 2004. 27
- [52] T. P. MOFFAT, D. WHEELER, M. D. EDELSTEIN et D. JOSELL : Superconformal film growth : Mechanism and quantification, 2005. 27, 75, 87, 89

- [53] J. REID : *Solid State Technology*, 93(7):86, 2000. 28
- [54] James ADOLF et Uziel LANDAU : Predictive analytical fill model of interconnect metallization providing optimal additives concentrations. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8): D469–D476, août 2011. 29
- [55] A. ROULE : Seed layer enhancement by electrochemical deposition : The copper seed solution for beyond 45 nm. *Microelectronic Engineering*, 84(11):2610–2614, novembre 2007. 30, 112
- [56] M. POURBAIX : *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. 1963. 37, 121, 124
- [57] B. TREMILLON : *Electrochimie analytique et réaction en solution*. Masson, 1993. 40, 43, 47
- [58] F. BEDIoui : Voltampérométrie. théorie et mise en oeuvre expérimentale. *Technique de l'ingénieur*. 44, 47
- [59] S. Da SILVA : *Dépôt électrolytique de cuivre pour la fabrication des interconnexions dans les technologies sub-65nm : étude de l'effet des additifs et de l'acidité des électrolytes sur le mécanisme de remplissage superconforme*. Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2006. 48, 50, 87, 89
- [60] H.H. GIRAULT : *Electrochimie physique et analytique*. Broché, 2001. 49
- [61] C. ROCHAIX : *Electrochimie, Thermodynamique, cinétique*. Nathan, 1996. 50
- [62] Y. BADÉ : Cuivrage. *Technique de l'ingénieur*. 61
- [63] F. BERGAYA et M. VAYER : CEC of clays : Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12(3):275–280, juillet 1997. 61
- [64] Serdar AKSU et Fiona M. DOYLE : Electrochemistry of copper in aqueous ethylenediamine solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7):B340–B347, juillet 2002. 62
- [65] M. AMUNTENCEI : *Réalisation d'un dépôt électrolytique de couche d'accroche, en cuivre, pour les structures d'interconnexions avancées en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010. 62, 112
- [66] L. BONOU, M. EYRAUD, R. DENOYEL et Y. MASSIANI : Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution : direct current study supported by non-electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 47(26):4139–4148, octobre 2002. 63
- [67] Simona VARVARA, Liana MURESAN, I.C. POPESCU et G. MAURIN : Copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of hydroxyethylated 2-butyne-1, 4-diol. *Hydrometallurgy*, 75(1-4):147–156, novembre 2004. 63
- [68] Elise DELBOS, Laurent OMNES et Arnaud ETCHEBERRY : Copper electrodeposition parameters optimization for through-silicon vias filling. *ECS Transactions*, 25(38):109–118, avril 2010. 80

-
- [69] J.P. DIARD, B. LE GORREC et C. MONTELLA : *Cinétique électrochimique*. Hermann Paris, 1996. 86
- [70] James David ADOLF : *Modeling the role of plating additives in the metallization of semiconductor interconnects : From dual damascene to through silicon vias*. Thèse de doctorat, Case Wester Reserve University, 2011. 107
- [71] Wen-Fa WU, Keng-Liang OU, Chang-Pin CHOU et Chi-Chang WU : Effects of nitrogen plasma treatment on tantalum diffusion barriers in copper metallization. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2):G83–G89, 2003. 116
- [72] BORIS W. BATTERMAN et HENDERSON COLE : Dynamical diffraction of x rays by perfect crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 36(3):681–, juillet 1964. 164
- [73] M. O'REILLY, X. JIANG, J. T. BEECHINOR, S. LYNCH, C. NÍDHEASUNA, J. C. PATTERSON et G. M. CREAN : Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper. *Applied Surface Science*, 91(1-4):152–156, octobre 1995. 165
- [74] B. E. WARREN : *X-ray diffraction*. Courier Dover Publications, 1990. 165
- [75] Y. YAHIRO, K. KANEKO, T. FUJITA, W.-J. MOON et Z. HORITA : Crystallographic orientation contrast associated with ga⁺ ion channelling for fe and cu in focused ion beam method. *Journal of Electron Microscopy*, 53(5):571–576, octobre 2004. 166
- [76] R. LEVY : Contrôle d'épaisseur. *Technique de l'ingenieur*. 168

Annexes

Annexe A Exploitation du plan d'expérience caractérisant l'effet des conditions de dépôt sur la taille de la cavité dans les TSVs (Gen1).

Dans cette annexe, nous détaillerons l'exploitation des résultats du plan d'expériences factoriel complet à 2 facteurs présentés au paragraphe III.2.2 et qui sont rappelés dans le tableau ci-dessous.

	Intro	Remplissage	j_{intro} (mA/cm ²) introduction	j_{moy} (mA/cm ²) remplissage	Réponse (%) TSV : $\phi = 2 \mu\text{m}$	Réponse (%) TSV : $\phi = 4 \mu\text{m}$
Essai#1	0	0	1,5	3,1	34	
Essai#2	0	0	1,5	3,1	33,9	12,8
Essai#3	0	0	1,5	3,1	30,1	15,1
Essai#4	-	-	0	2,6	12,4	3,4
Essai#5	+	-	3	2,6	35	15,6
Essai#6	-	+	0	3,5	10,7	3,1
Essai#7	+	+	3	3,5	34,8	17,4

TABLE IV.1 – Récapitulatif des différents essais réalisés.

Le traitement de ces données a été effectué à l'aide du logiciel Lumière (version 5.20). Les deux facteurs j_{intro} et j_{moy} ont été codés sous la forme de variables centrées réduites, appelées X01 et X02, respectivement. Les deux réponses ont été codées V2 (TSV 2 μm) et V4 (TSV 4 μm).

Etape 1 : détermination de l'écart-type expérimental

L'écart type des résultats répétés au point central du domaine (essais #1 à #3) a été calculé pour les deux réponses. Cet écart type vaut :

- 2.2 (avec 2 degrés de liberté) pour V2
- 1.6 (avec 1 degré de liberté) pour V4

Ces écarts-types serviront à vérifier si les variations observées sous l'effet des différents facteurs sont statistiquement significatives ou non.

Etape 2 : régression linéaire multiple complète

Dans un premier temps, la régression linéaire multiple a été menée en prenant en compte tous les effets (terme constant, effet de chaque facteur individuel, terme d'interaction $X01.X02$). Les résultats bruts fournis par le logiciel sont imprimés dans la section "régression linéaire multiple complète". Pour les deux réponses, les résultats sont semblables. Les seules contributions significatives sont celles du terme constant et de $X01$ (courant d'introduction). Les autres contributions sont négligeables. Par ailleurs, la réponse varie dans le sens positif : cela signifie que lorsque la densité de courant augmente lors de l'étape d'introduction, la taille de la cavité augmente.

Etape 3 : régression linéaire multiple restreinte aux effets significatifs

Dans un second temps, la régression linéaire multiple a été reprise en éliminant les effets non significatifs. Cela permet de valider la modélisation en comparant le résidu de la régression

avec l'écart type expérimental. Les résultats bruts fournis par le logiciel sont imprimés dans la section "régression linéaire multiple restreinte". Dans les deux cas, l'écart-type expérimental et le résidu de la régression sont comparables. Le logiciel reprend la régression en tenant compte de l'écart-type fusionné, pour retrouver les mêmes résultats, à savoir que la réponse augmente avec $X01$ (la taille de la cavité s'accroît lorsque la densité de courant lors de l'introduction augmente).

Les lois linéaires issues de la régression sont :

- $V2 = 23.75 + 12.2 \times X01$
- $V4 = 9.88 + 6.63 \times X01$

La seconde validation du modèle est réalisée en comparant les prévisions du modèle au centre du domaine (entachées de l'écart-type expérimental) avec les résultats expérimentaux. Il ressort de cette analyse que les lois linéaires prévoient correctement la valeur de $V4$, mais pas celle de $V2$ (Figure 1). Cela nuance les conclusions de ce plan d'expérience. En effet, si les tendances observées sont probablement correctes (seule l'application ou non d'un courant lors de l'entrée de la plaque a une influence significative sur la taille de la cavité), le modèle linéaire ne permet pas de rendre compte de l'évolution de la taille des cavités au moins dans les TSVs de 2 μm de diamètre. S'il fallait tenter de déterminer une loi d'évolution, il faudrait probablement tenir compte des termes

de second ordre (loi parabolique). Ce n'est cependant pas le principal objectif de notre démarche, qui visait essentiellement à identifier le(s) facteur(s) influent(s) sur la présence d'une cavité dans le TSV.

Tests sur les Moyennes.

**CARACTERISTIQUES DE L'ECHANTILLON
V2_#CE**

Niveau de Confiance défini : 95,00 %.

Variable N°:	Libellé :		
5	V2_ Volume void via 2µm		
Nombre d'observations:	Moyenne:	Ecart-Type:	D.D.L.:
3	32,6333	2,1939	2

Comparaison d'une Moyenne / Standard

Statistique Calculée	Moyenne Standard	Ecart-Type Standard	Nbr d'Obs défini
6,9737	23,8000	Non défini.	3
Confiance %	Risque (Alpha)%	Loi	D.D.L.
98,0051	1,9949	STUDENT	2
La moyenne est significativement différente du standard.			

(a) TSVs avec un diamètre de 3 µm

Tests sur les Moyennes.

**CARACTERISTIQUES DE L'ECHANTILLON
V4_#CE**

Niveau de Confiance défini : 95,00 %.

Variable N°:	Libellé :		
6	V4_ Volume void 4µm		
Nombre d'observations:	Moyenne:	Ecart-Type:	D.D.L.:
2	13,9500	1,6263	1

Comparaison d'une Moyenne / Standard

Statistique Calculée	Moyenne Standard	Ecart-Type Standard	Nbr d'Obs défini
3,5217	9,9000	Non défini.	2
Confiance %	Risque (Alpha)%	Loi	D.D.L.
82,3867	17,6133	STUDENT	1
La moyenne n'est pas significativement différente du standard.			

(b) TSVs avec un diamètre de 5 µm

Figure 1 – test des moyennes pour vérifier les prédictions au centre des modèles linéaires

Dans un premier temps, une régression linéaire multiple restreinte a été réalisée. Ensuite, l'analyse

a été complétée par une régression linéaire multiple complète :

Régression Linéaire Multiple

Niveau de Confiance défini : 95,00 %.

Matrice des corrélations

Corrélations significatives à 95,00 %

r = 0,9500 (4 - 2)

	X01#
X01#	1,0000

Domaine de variation des Facteurs

Facteurs	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type
X01	-1,0000	0,0000	1,0000	1,1547
X02	-1,0000	0,0000	1,0000	1,1547

Régression de V2_ Echantillon Individus V4 #D0

Synthèse sur les Coefficients

Tableau avec l'écart-type résiduel.

Sr = 1,3509 - Nur = 2

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	23,7500	0,6755	35,1611	99,92	0,08	-
X01#	12,2000	0,6755	18,0617	99,69	0,31	Oui

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Constante	23,7500	20,8437	26,6563
X01#	12,2000	9,2937	15,1063

Comparaison des Ecart-Types

Résiduel et Expérimental

Ecart-Type Résiduel Sr :	D.D.L Nur	Ecart type Exp.(SE)	Ddl Exp.(NuE)
1,3509	2	2,2000	2
Statistique Calculée Sr^2/SE^2	Confiance %	Risque %	
0,3771	27,3818	72,6182	
L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type expérimental annoncé (SE). Le Modèle ajuste correctement la réponse aux points expérimentaux. Les deux estimateurs peuvent être fusionnés.			
Sfus = 1,8255 Nufus = 4			

Les Tests sur les coefficients deviennent:

Avec l'Ecart-type fusionné

Sf = 1,8255 - Nuf = 4

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	23,7500	0,9128	26,0201	100,00	0,00	-
X01#	12,2000	0,9128	13,3661	99,98	0,02	Oui

Analyse de la Variance

Source	Somme des Carrés	Ddl	Carrés Moyens	Fisher	Confiance %	Risque %
Régression	595,3600	1	595,3600	326,2247	99,69	0,31
Résidus	3,6500	2	1,8250			
Total	599,0100	3	199,6700			

Ecart-Type Résiduel Sr :	1,3509	Ddl	2
--------------------------	--------	-----	---

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
X01#	595,3600	99,39
Résidus	3,6500	0,61
Total	599,0100	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
X01#		=====	99,39

Prévision

Confiance bilatéral de 95,00 % (risque de 5,00 %).

Facteurs	Valeurs
X01#	0,0000
X02#	0,0000

y0 Estimé	Sy0 Estimé	Ddl s0	Répétitions sur x0:	y0min	y0max
23,7500	2,4597	2	1	13,1667	34,3333

Le(s) s(yo) est (sont) calculé(s) à partir de :

L'écart-type expérimental

2,2000 2

Régression de V4_ Echantillon Individus V4 #D0

Synthèse sur les Coefficients

Tableau avec l'écart-type résiduel.
Sr = 0.9124 - Nur = 2

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	9,8750	0,4562	21,6459	99,79	0,21	-
X01#	6,6250	0,4562	14,5219	99,53	0,47	Oui

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Constante	9,8750	7,9121	11,8379
X01#	6,6250	4,6621	8,5879

Comparaison des Ecart-Types

Résiduel et Expérimental

Ecart-Type Résiduel Sr :	D.D.L Nur	Ecart type Exp.(SE)	Ddl Exp.(NuE)
0,9124	2	1,6000	1
Statistique Calculée Sr ² /SE ²	Confiance %	Risque %	
0,3252	22,1593	77,8407	
L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type expérimental annoncé (SE). Le Modèle ajuste correctement la réponse aux points expérimentaux. Les deux estimateurs peuvent être fusionnés.			
Sfus = 1,1867 Nufus = 3			

Les Tests sur les coefficients deviennent:

Avec l'Ecart-type fusionné
Sf = 1,1867 - Nuf = 3

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	9,8750	0,5934	16,6423	99,95	0,05	-
X01#	6,6250	0,5934	11,1651	99,85	0,15	Oui

Analyse de la Variance

Source	Somme des Carrés	Ddl	Carrés Moyens	Fisher	Confiance %	Risque %
Régression	175,5625	1	175,5625	210,8859	99,53	0,47
Résidus	1,6650	2	0,8325			
Total	177,2275	3	59,0758			

Ecart-Type Résiduel Sr :	0,9124	Ddl	2
--------------------------	--------	-----	---

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
X01#	175,5625	99,06
Résidus	1,6650	0,94
Total	177,2275	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
X01#		=====	99,06

Prévision

Confiance bilatéral de 95,00 % (risque de 5,00 %),

Facteurs	Valeurs
X01#	0,0000
X02#	0,0000

y0 Estimé	Sy0 Estimé	Ddl s0	Répétitions sur x0:	y0min	y0max
9,8750	1,7889	1	1	-12,8547	32,6047

Le(s) s(yo) est (sont) calculé(s) à partir de :
L'écart-type expérimental
1,6000 1

Régression Linéaire Multiple

Niveau de Confiance défini : 95,00 %.

Matrice des corrélationsCorrélations significatives à 95,00 %
 $r = 0,9500$ (4 - 2)

	X01#	X02#	X01#*X02#
X01#	1,0000		
X02#	0,0000	1,0000	
X01#*X02#	0,0000	0,0000	1,0000

Domaine de variation des Facteurs

Facteurs	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type
X01	-1,0000	0,0000	1,0000	1,1547
X02	-1,0000	0,0000	1,0000	1,1547

Régression de V2_
Echantillon Individus V4_ #D0**Synthèse sur les Coefficients**Tableau avec l'écart-type résiduel.
 $Sr = 0,0000$ - Nur = 0

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	23,7500					-
X01#	12,2000					Oui
X02#	-0,9500					Oui
X01#*X02#	-0,1000					-

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Constante	23,7500	19,0170	28,4830
X01#	12,2000	7,4670	16,9330
X02#	-0,9500	-5,6830	3,7830
X01#*X02#	-0,1000	-4,8330	4,6330

Les Tests sur les coefficients deviennent:Avec l'Ecart-type expérimental SE
 $So = 2,2000$ - Nuo = 2

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	23,7500	1,1000	21,5909	99,79	0,21	-
X01#	12,2000	1,1000	11,0909	99,20	0,80	Oui
X02#	-0,9500	1,1000	-0,8636	52,12	47,88	Oui
X01#*X02#	-0,1000	1,1000	-0,0909	6,42	93,58	-

Analyse de la Variance

Ecart-type résiduel nul, Adv sans objet.

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
X01#	595,3600	99,39
X02#	3,6100	0,60
X01#*X02#	0,0400	0,01
Résidus	0,0000	0,00
Total	599,0100	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
X01#		=====	99,39
X02#			0,60
X01#*X02#			0,01

Prévision

Confiance bilatéral de 95,00 % (risque de 5,00 %).

Facteurs	Valeurs
X01#	0,0000
X02#	0,0000

y0 Estimé	Sy0 Estimé	Ddl s0	Répétitions sur x0.	y0min	y0max
23,7500	2,4597	2	1	13,1667	34,3333

Le(s) s(yo) est (sont) calculé(s) à partir de :
L'écart-type expérimental
2,2000 2Régression de V4_
Echantillon Individus V4_ #D0**Synthèse sur les Coefficients**Tableau avec l'écart-type résiduel.
 $Sr = 0,0000$ - Nur = 0

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	9,8750					-
X01#	6,6250					Oui

X02#	0,3750					Oui
X01#*X02#	0,5250					-

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Constante	9,8750	-0,2900	20,0400
X01#	6,6250	-3,5400	16,7900
X02#	0,3750	-9,7900	10,5400
X01#*X02#	0,5250	-9,6400	10,6900

Les Tests sur les coefficients deviennent:

Avec l'Ecart-type expérimental SE
So = 1,6000 - Nuo = 1

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	9,8750	0,8000	12,3438	94,85	5,15	-
X01#	6,6250	0,8000	8,2813	92,35	7,65	Oui
X02#	0,3750	0,8000	0,4687	27,91	72,09	Oui
X01#*X02#	0,5250	0,8000	0,6563	36,97	63,03	-

Analyse de la Variance

Ecart-type résiduel nul, Adv sans objet.

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
X01#	175,5625	99,06
X02#	0,5625	0,32
X01#*X02#	1,1025	0,62
Résidus	0,0000	0,00
Total	177,2275	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
X01#		=====	99,06
X01#*X02#			0,62
X02#			0,32

Prévision

Confiance bilatéral de 95,00 % (risque de 5,00 %).

Facteurs	Valeurs
X01#	0,0000
X02#	0,0000

y0 Estimé	Sy0 Estimé	Ddl s0	Répétitions sur x0:	y0min	y0max
9,8750	1,7889	1	1	-12,8547	32,6047

Le(s) s(yo) est (sont) calculé(s) à partir de :
L'écart-type expérimental
1,6000 1

Annexe B Utilisation d'une couche inhibitrice pour le remplissage de TSV

Le chapitre 3 de cette thèse a permis de démontrer l'importance de l'inhibition du dépôt en surface mais également en sommet de TSV. Ainsi, plusieurs voies permettant d'engendrer une forte inhibition dans ces zones ont été étudiées afin de remplir des vias de fort facteur de forme. Celle retenue est le dépôt d'une couche inhibitrice en surface tout en réalisant l'électrolyse à partir de Gen1. Cette solution permettrait de s'affranchir du phénomène de pincement. De plus, la couche inhibitrice empêchera le dépôt en surface et facilitera donc l'étape de planarisation après métallisation. Le matériau servant de couche inhibitrice doit répondre au cahier des charges suivant : ne pas être conducteur, être présent en salle blanche, être déposé par une méthode qui n'offre pas une bonne couverture de marche. Ainsi, le matériau choisi est un oxyde de silicium déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le choix de cette technique de dépôt est lié à sa couverture de marche limitée ; ainsi, ce type de dépôt permettra le dépôt sur le champ de la plaque et seulement sur quelques micromètres à l'intérieur du TSV. L'intégration des couches de matériaux présenté dans le chapitre 2, est légèrement modifiée. En effet, à la suite du dépôt de la couche d'accroche en cuivre intervient le dépôt de cette couche d'oxyde, que l'on nommera dans la suite : "cap oxyde". Par conséquent, du fait de la présence de ce cap oxyde, le dépôt aura lieu uniquement dans les vias. Les essais de remplissage avec cap oxyde ont été réalisés en parallèle de l'étude précédente, de manière à pouvoir comparer en respectant exactement les mêmes conditions opératoires. Le premier dépôt a donc été réalisé sous un courant continu avec le procédé du fournisseur (correspond à l'essai#1 du chapitre 3 - voir figure III.11).

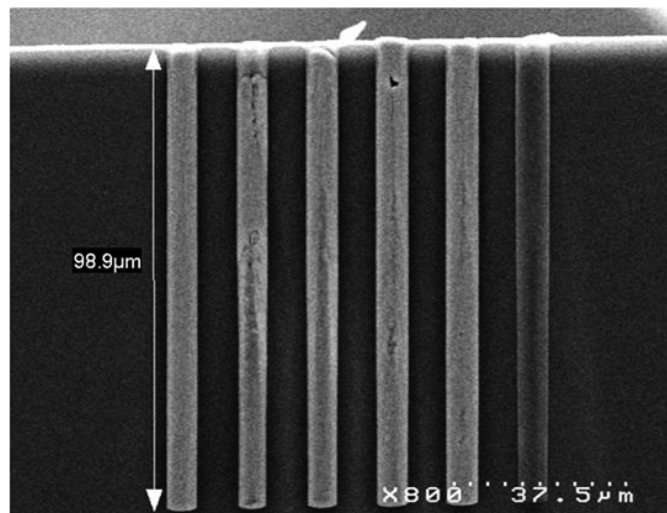


Figure 2 – Remplissage en courant continu avec cap oxyde.

La Figure 2 montre qu'en présence de cap oxyde, le remplissage n'est pas reproductible d'un via à l'autre. En effet, pour certains le cuivre a été déposé dans la totalité du via alors que pour d'autres il n'y a pas du tout de cuivre (via le plus à droite sur la Figure 2). Cela suggère une dégradation des propriétés de conduction de la couche d'accroche, plus ou moins prononcée selon les vias. Le dépôt d'oxyde en surface est réalisé par PECVD en présence de silane et d'un gaz oxydant (les plus couramment utilisés étant O_2 et N_2O). L'atmosphère oxydante présente dans la chambre peut donc engendrer l'oxydation de la couche d'accroche lors du dépôt du cap oxyde. Cette oxydation pourrait être responsable de discontinuité locale de conduction de la couche d'accroche et donc ne pas favoriser le dépôt électrolytique du cuivre dans ces zones. De plus, la réalisation d'un essai en courant pulse reverse, en reprenant les conditions de l'essai#3 (figure III.11) conforte cette impression, avec une répartition inhomogène du cuivre dans le TSV. L'image MEB correspondante (Figure 3) montre bien que la croissance du cuivre est localisée. Ces lieux de germination correspondent aux zones où la résistance électrique est la plus faible autorisant alors la réaction de réduction du cuivre.

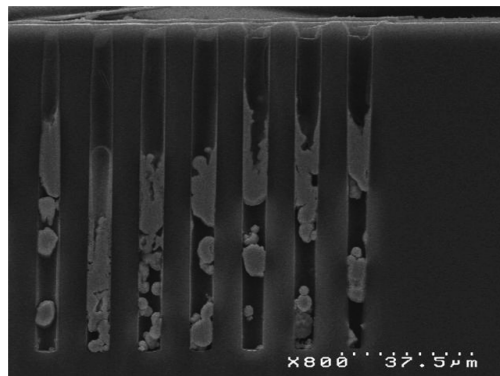


Figure 3 – Remplissage en courant continu avec cap oxyde.

Les deux essais réalisés montrent que le dépôt du cap oxyde altère la couche d'accroche en cuivre, en l'oxydant. L'observation de ce type d'échantillons (Figure 4) a permis l'identification de zones dans le via où une couche d'oxyde est présente en surface.

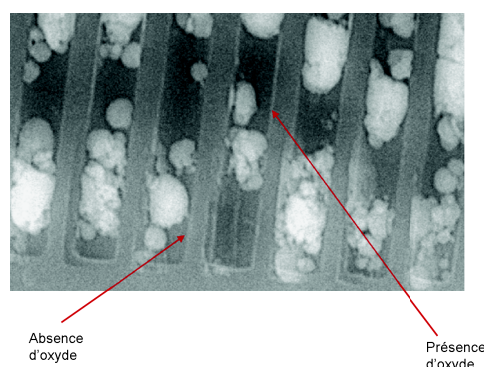


Figure 4 – Identification de la présence d'oxyde dans le via.

Ainsi, et afin de poursuivre l'étude du remplissage avec cette solution technique, l'implantation d'un traitement de surface permettant la réduction de l'oxyde en surface a dû être effectuée. Néanmoins, ce traitement doit le plus possible préserver l'oxyde de silicium en surface, tout en réduisant la couche superficielle d'oxyde de cuivre responsable des défauts de croissance du cuivre. La technique sélectionnée est l'utilisation de la solution de désoxydation des barrières métalliques à la diffusion du cuivre présente dans le chapitre 4. L'utilisation de ce procédé n'est pas la solution ultime mais permet tout de même de poursuivre l'étude. En effet, après application du traitement de surface sur un échantillon en présence de cap oxyde, cette dernière couche se décolle.

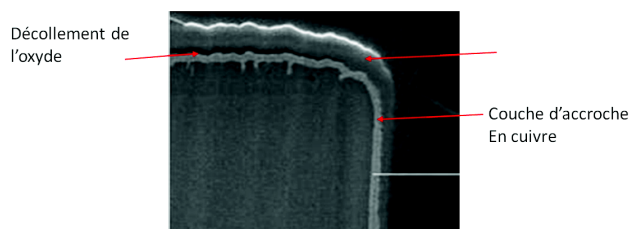


Figure 5 – Décollement de l'oxyde après traitement de surface.

La réalisation d'un dépôt électrolytique de cuivre pour le remplissage de via dans le cas du cap oxyde associé au traitement de surface, montre que le profil de remplissage est sensiblement le même que celui observé précédemment (Figure 6).

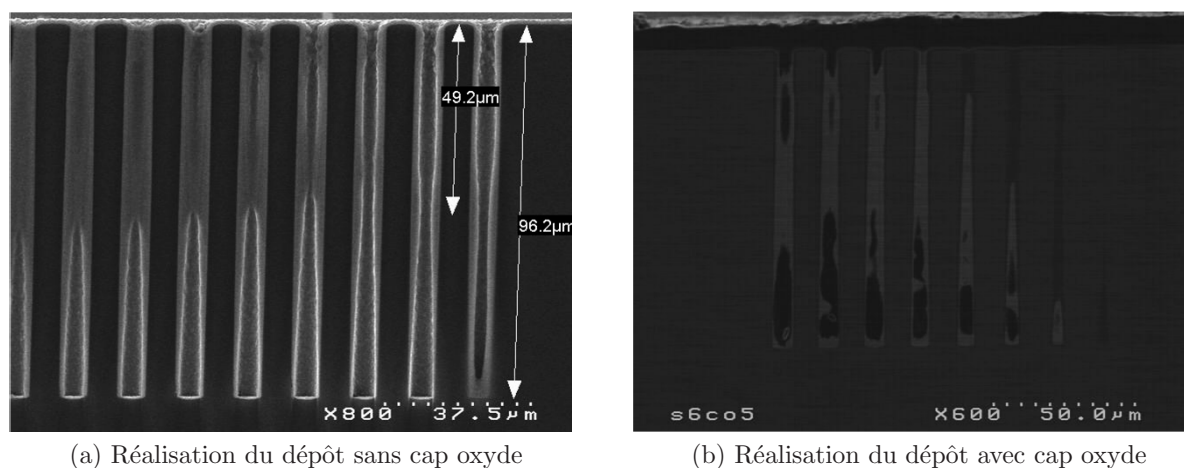


Figure 6 – Comparaison des résultats obtenus avec et sans cap oxyde.

La présence du Cap Oxyde a déplacé la zone du pincement plus profondément dans le via. Celui-ci se trouve en fait aux limites de la pénétration de l'oxyde soit à environ 6-7 μm de profondeur. Le cap oxyde a pour effet de réduire la dimension du via à remplir (Figure 7).

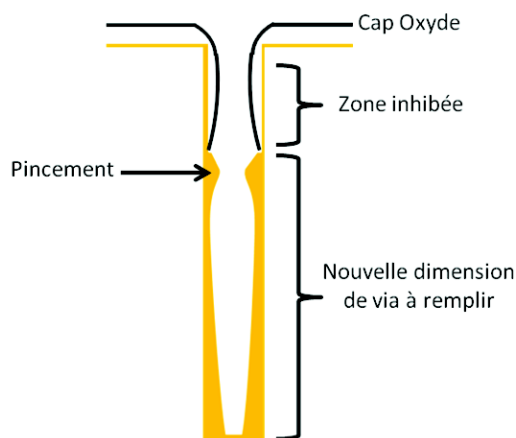


Figure 7 – Nouvelle configuration de remplissage avec le cap oxyde.

Cependant, ce cap oxyde n'a aucune influence notable sur la position du renflement dans le via (voir Figure 7). Il était peu probable que la présence du cap oxyde modifie significativement les phénomènes de transport d'ions cuivriques, car il ne s'étend que très partiellement dans le via. En revanche, cela indique que cette couche d'oxyde ne modifie pas notablement le transport et l'adsorption des additifs.

Annexe C Méthodes d'analyse des matériaux

C.1 Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy)

La rugosité des échantillons a été évaluée par microscopie à force atomique. Le principe repose sur la détection des forces interatomiques, attractives et répulsives, qui s'exercent entre une pointe et la surface de l'échantillon. La pointe est portée par un levier rigide et se déplace au voisinage ou au contact de la surface de l'échantillon suivant le mode d'imagerie utilisée. Elle peut être déplacée dans les trois dimensions de l'espace, x , y (plan de la surface) et z (perpendiculaire à la surface). Le levier agit comme un ressort, il se courbe sous l'effet des forces agissant sur la pointe lorsque celle-ci suit un relief. De façon à permettre la détection d'une quelconque inclinaison ou torsion, l'AFM utilise un petit laser venant frapper l'extrémité du levier sur la face opposée à la pointe. La réflexion du rayon laser est dirigée sur une photodiode et c'est la variation du point d'incidence du rayon réfléchi sur la photodiode qui mesure une quelconque courbure ou torsion du levier, et donc l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Ainsi, en évaluant en tout point la déflexion du levier, il est possible de constituer une cartographie des forces qui s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface afin d'obtenir une image topographique.

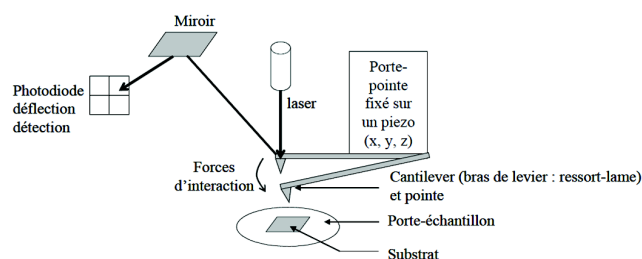


Figure 8 – Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

A partir des informations détectées en x , y et z en chaque point de la surface étudiée lors du balayage, il est possible d'accéder aux paramètres d'amplitude donnant les valeurs de rugosités. L'écart arithmétique moyen R_a est la moyenne des écarts à la moyenne en chaque point de mesure (rugosité moyenne). L'écart quadratique moyen R_{MS} représente l'écart type de la distribution des hauteurs. Un exemple des images obtenues est représenté en Figure 9.

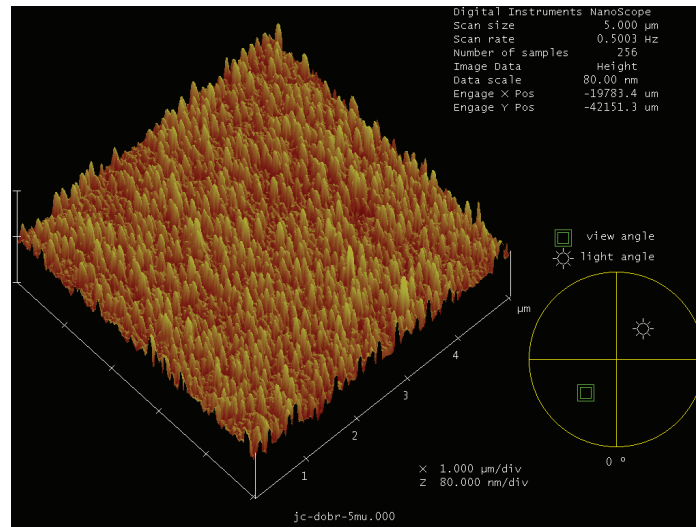


Figure 9 – Exemple d’analyse d’un dépôt de cuivre de 500nm d’épaisseur par microscopie à force atomique (échantillon réalisé dans les conditions décrites au chapitre 3).

C.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique utilisée pour déterminer la structure cristalline d’une couche ainsi que l’orientation et la taille des grains qui la composent. L’échantillon est soumis à un rayonnement qui va diffracter selon la loi de Bragg [72] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{IV.5})$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques $\{hkl\}$, θ l’angle de diffraction, λ la longueur d’onde du rayonnement incident et n un entier.

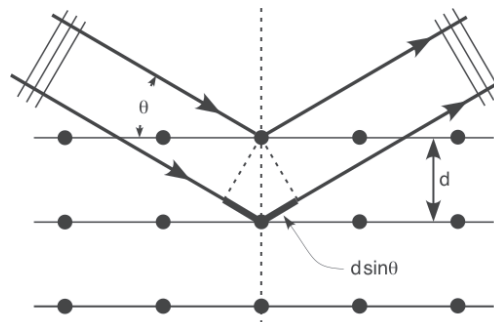


Figure 10 – Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

Les rayons X sont choisis pour leur faible longueur d’onde, de l’ordre de la distance inter-atomique.

Dans la pratique, un diffractomètre PanAlytical X'Pert Pro MPD a été utilisé. La source de rayons X est une anticathode de cuivre dont le faisceau a une longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ [73]. Ce diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement, dans lesquelles l'échantillon plan est immobile :

1. en position horizontale $\theta - 2\theta$. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt, appelée texture.
2. en incidence rasante. Le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

A partir des diffractogrammes, la taille des cristallites peut être évaluée à partir de la formule de Scherrer [74] :

$$D(nm) = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.6})$$

où D est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde incidente, θ la position angulaire de la raie de diffraction et β sa largeur à mi hauteur corrigée de la résolution instrumentale mesurée à l'aide d'une poudre de référence de silicium selon :

$$\beta = (F_{WHM(\text{echantillon})}^2 - F_{WHM(Si)}^2)^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

où $F_{WHM(\text{echantillon})}$ est la largeur à mi hauteur du pic pour l'échantillon, et $F_{WHM(Si)}$ celle obtenue pour le silicium. Il faut noter que la formule de Scherrer ne peut être appliquée que si les pics sont très bien définis.

C.3 Faisceau d'ions focalisé et microscopie ionique

Le principe de base d'un FIB (Focused Ion Beam) est semblable à celui d'un microscope électronique à balayage dans lequel la source d'électrons serait remplacée par un canon à ions, générale-

ment du Gallium. Suivant l'énergie et l'intensité du faisceau d'ions, ceux-ci sont capables de venir interagir avec les atomes et même de les arracher de la surface. Le faisceau d'ions permet donc d'usiner un échantillon. Cette technique est particulièrement utile pour caractériser la performance du remplissage. Le faisceau d'ions est alors utilisé pour venir libérer un via et observer le cuivre in situ. Le cuivre étant ductile, on ne peut en effet imaginer réaliser un clivage classique sans déformer le cuivre de la cavité.

D'autre part, l'intérêt du FIB est qu'il permet d'observer un contraste cristallographique. Selon l'orientation cristalline de l'échantillon, les ions incidents vont interagir plus ou moins profondément. Ce contraste est une conséquence de l'effet de canalisation ionique qui postule que plus un plan en surface est dense, moins les ions iront loin dans la matière[75]. Cependant, cette technique ne procure qu'une information d'ordre comparative entre plusieurs grain mais ne permet pas de connaître l'orientation particulière d'un grain.

C.4 Mesure de résistance surfacique

Dans les films métalliques, il n'y a pas de mesure directe de la résistivité. Cette dernière est mesurée par rapport à l'épaisseur du film, c'est la résistance surfacique ou par carré. Si l'on considère la discrétisation d'une ligne métallique en n carrés, tel que décrit dans la figure Figure 11, alors la résistance de la ligne est la somme des résistances en série des n carrés individuels la composant.

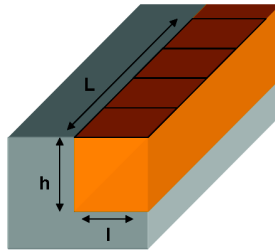


Figure 11 – Décomposition en carrés d'une ligne métallique, vue en perspective.

La résistance électrique de chacun de ces carrés de côté l s'exprime :

$$R = \rho \frac{l}{lh} = \frac{\rho}{h} \quad (\text{IV.8})$$

Cette grandeur a un sens à l'échelle des couches minces. La résistance surfacique est donc la résistivité divisée par l'épaisseur du film. Il est ainsi aisé de remonter à celle-ci une fois l'épaisseur déterminée.

La mesure de la résistance surfacique est obtenue par la mesure en quatre points sur un film mince selon le schéma Figure 12. On mesure la tension V entre les points 2 et 3 correspondant au courant I injecté entre les points 1 et 4. La résistance surfacique est régie par la formule :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{IV.9})$$

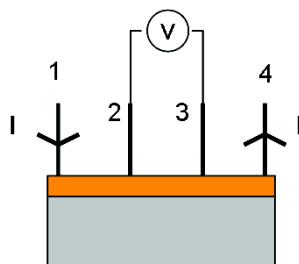


Figure 12 – Schéma de principe de la mesure de résistance par carré en mesure 4 points.

Dans la pratique, les équipements utilisés sont un RESMAP 168 de CDE pour les plaques 200mm, et un NAPSON WS-3000 pour les plaques 300mm. La mesure est effectuée en 121 points répartis sur la plaque donnant ainsi également un moyen de caractériser l'uniformité du dépôt. Par la suite, une cartographie de la plaque peut être réalisée.

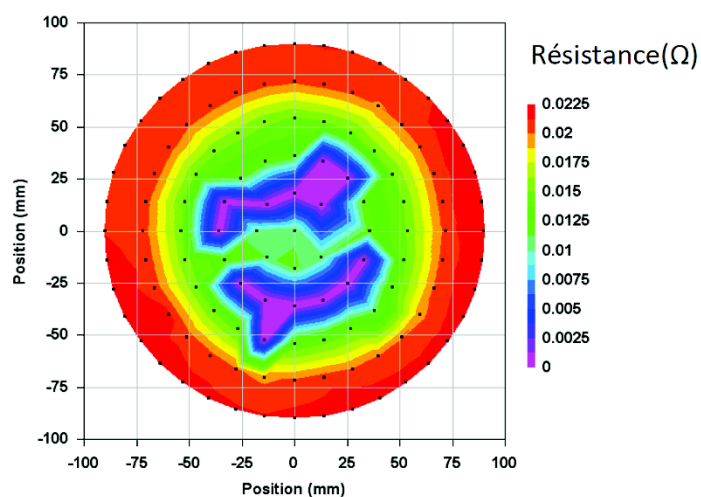


Figure 13 – Cartographie de la résistance par carré à l'échelle d'une plaque.

C.5 Profilométrie

Une autre méthode permettant la mesure d'épaisseur a été utilisée pendant cette thèse, la profilométrie. Un équipement de type Tencor 11 assurant la mesure sur des plaquettes de 200 mm et 300 mm de diamètre a permis cette caractérisation. Le principe de cette mesure est simple et commence par la dissolution du cuivre par gravure chimique par HNO_3 dilué. Une zone délimitée est protégée de la gravure grâce à l'utilisation de scotch en surface, ce qui permet la réalisation d'une marche de hauteur équivalente à l'épaisseur de cuivre à mesurer[76].

Un stylet se déplace sur la surface à mesurer. Les mouvements verticaux de celui-ci créent une variation de la pression appliquée aux moteurs piézo électriques reliés au stylet. La réponse des éléments piézoélectriques se traduit par une variation de leur potentiel qui après traitement numérique, permettra d'obtenir le profil de la surface à analyser.

Résumé

La miniaturisation nécessaire à l'accroissement des performances des composants microélectroniques est en passe d'atteindre ses limites. Ainsi, une nouvelle approche dite "intégration 3D" semble prometteuse pour outrepasser les limitations observées. Cette nouvelle intégration consiste à empiler les différentes puces qui sont reliées entre elles par des vias appelées Through Silicon Vias (TSV). L'une des clés pour la réalisation de circuits en 3 dimensions est la métallisation des TSVs. Cette dernière nécessite les dépôts d'une barrière et d'une couche d'accroche qui sert à initier le remplissage par électrolyse. Ces travaux s'intéressent plus spécifiquement à la réalisation de la couche d'accroche et au remplissage des TSVs.

La couche d'accroche est généralement déposée par pulvérisation, ce qui ne permet pas d'obtenir une couverture de marche satisfaisante pour la réalisation du remplissage. Cette étude propose une solution électrolytique appelée SLE (Seed Layer Enhancement) qui permet de restaurer la continuité de la couche d'accroche déposée par PVD. L'application de ce procédé associé à un traitement de désoxydation de la surface permet l'optimisation de la nucléation du cuivre et donc la réalisation d'une couche de cuivre continue et conforme. Le procédé SLE a été intégré à la séquence de métallisation et a démontré sa capacité à initier un remplissage superconforme. De plus, des tests électriques ont confirmé l'efficacité du procédé SLE une fois intégré. Ces expériences ont ouvert la voie à l'étude du dépôt électrolytique de cuivre direct sur la barrière à la diffusion du cuivre, c'est le procédé Direct On Barrier. Les premiers résultats ont permis de démontrer la possibilité de déposer une couche de cuivre conforme sur des barrières résistives.

Le second volet de ces travaux s'intéresse au remplissage par électrolyse des TSVs. Dans ce but, deux électrolytes (d'ancienne et de nouvelle génération) ont été considérés. L'effet des additifs sur les dépôts et leurs actions sur le remplissage superconforme ont été étudiés par voltampérométrie et chronopotentiométrie pour chacune des solutions. Ces analyses ont permis de monter deux mécanismes de remplissage différents principalement dû à l'action de l'additif inhibiteur durant l'électrolyse. Contrairement au cas de l'électrolyte d'ancienne génération inspiré des procédés pour le damascène, l'inhibiteur de l'électrolyte de nouvelle génération s'adsorbe fortement et irréversiblement à la surface du cuivre. Il bloque efficacement la croissance sur les flancs et le haut des TSVs, sans toutefois pouvoir contrarier l'action de l'accélérateur en fond de motif.

Mots clés : interconnexions, intégration 3D, TSV, cuivre, dépôt électrolytique, remplissage superconforme, additifs, couche d'accroche

Abstract

Nowadays, 2D integration shows serious limitations when it comes to manufacturing devices with increased functionality and performance. In this context, 3D integration approaches using Through Silicon Vias (TSVs) have been investigated as a promising solution to fabricate tomorrow's microelectronics devices. In this architecture, the key challenge is the metallization of high aspect ratios (>5) TSVs by copper electrochemical deposition (Cu ECD). This metallization sequence includes barrier and seed layer deposition followed copper filling. This study is focused on seed layer deposition and TSV filling.

Usually, the seed layer is grown by sputtering based deposition techniques (PVD). This technique suffers from limited sidewall coverage, eventually leading to electrical discontinuity in the features. In this work, an electrolytic process called Seed Layer Enhancement (SLE) has been investigated as a solution to improve copper seed continuity. For this purpose, copper nucleation on the resistive barrier material has been optimized using a specific surface treatment to remove native oxide on samples surface. As a result, the SLE process has been successfully inserted in the metallization sequence, as testified by good electrical performances. These promising results open the route to an alternative solution to PVD using an electrochemical process performed directly on the barrier diffusion layer (Direct On Barrier).

On the other hand, two electrolytes (an old and a new generation) have been evaluated as solutions for TSV filling. In each case, the impact of additives on copper deposition and superfilling mechanism were analyzed by voltammetric and chronopotentiometric measurements on rotating disk electrode. This study shows two different filling behaviours, close to damascene electrolyte with the older generation electrolyte, and a bottom-up filling with the last generation. The main difference comes from the action of the inhibiting additive during the filling process. In the case of the last generation electrolyte, the inhibitor adsorbs strongly and irreversibly on the copper surface. Then, a strong inhibition of copper growth occurs on the sides and on the top of the TSVs, but the action of accelerator is still efficient at the pattern bottom.

Keywords : interconnects, 3D integration, TSV, copper, electrochemical deposition, superfilling, additives, seed layer

